



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos

Tese de Doutorado

**QUANTIFICAÇÃO DE ADITIVOS DETERGENTES E
DISPERSANTES EM GASOLINAS POR ANÁLISE TÉRMICA
E CROMATOGRÁFIA**

Amanda Pereira Franco dos Santos

Rio de Janeiro
2018

AMANDA PEREIRA FRANCO DOS SANTOS

QUANTIFICAÇÃO DE ADITIVOS DETERGENTES E DISPERSANTES EM
GASOLINAS POR ANÁLISE TÉRMICA E CROMATOGRAFIA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila

JoDweck

Rio de Janeiro

2018

AMANDA PEREIRA FRANCO DOS SANTOS

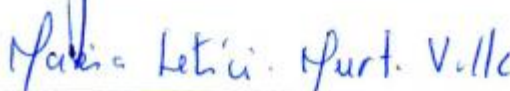
QUANTIFICAÇÃO DE ADITIVOS DETERGENTES E DISPERSANTES EM
GASOLINAS POR ANÁLISE TÉRMICA E CROMATOGRÁFIA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 09 de abril de 2018.



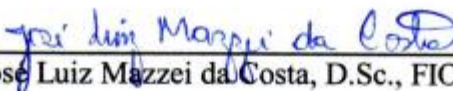
Luiz Antonio d' Avila, D.Sc., EQ/UFRJ



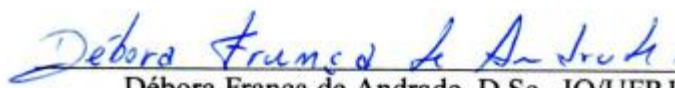
Maria Leticia Murta Valle, D.Sc., EQ/UFRJ



Valter José Fernandes Jr., D.Sc., UFRN



José Luiz Mazzei da Costa, D.Sc., FIOCRUZ



Débora França de Andrade, D.Sc., IQ/UFRJ

CIP - Catalogação na Publicação

dos Santos, Amanda

Quantificação de aditivos detergentes e dispersantes em gasolinas por análise térmica e cromatografia / Amanda dos Santos.

-- Rio de Janeiro, 2018.

185 f.

Orientador: Luiz Antonio d'Avila.

Coorientador: Jo Dweck.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Aditivos. 2. Detergentes Dispersantes. 3. Gasolina. 4. Análise Térmica. 5. Cromatografia. I. d'Avila, Luiz Antonio, orient. II. Dweck, Jo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedicatória

Ao meu esposo Bruno, pela paciência e apoio e as minhas filhas Helena e Antonia, que nasceram durante a realização deste trabalho, onde tive o privilégio de descobrir um amor tão grande que não cabe em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre ao meu lado, me guiando e me fortalecendo. Toda honra e toda glória para ti, Senhor!

Ao meu querido orientador Prof. d'Avila, por todos esses anos de convívio, amizade, carinho e aprendizagem. Por sempre estar disposto a me ajudar e por todo o incentivo para a concretização deste trabalho.

Ao meu querido co-orientador Prof. Jo, pelos momentos de ensinamento, atenção e colaboração, a qual foi de extrema importância.

Aos familiares, por estarem sempre ao meu lado em todas as etapas da minha vida, me ajudando e torcendo por mim.

À Prof^a. Adelaide pela amizade e torcida na concretização de várias realizações pessoais e profissionais.

À Kissya pela dedicação, carinho e apoio na realização das análises de CET, destilação e outras tarefas que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

À Teresa pelo carinho e disponibilidade em sempre me ajudar nas análises térmicas.

À Prof^a. Letícia, por permitir a utilização do seu equipamento de análise térmica e por participar da avaliação deste trabalho.

Aos amigos do LABCOM, pelo incentivo, carinho e ajuda na concretização desta etapa da minha vida.

Aos amigos do LABCOM (subsolo), também pelo apoio e boas ideias durante a realização do trabalho.

Ao LABCOM e ao LABAT, pela infra-estrutura disponível.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Letícia, Prof. Mazzei, Prof. Valter e Prof^a. Débora, por participarem da avaliação deste trabalho.

RESUMO

SANTOS, Amanda Pereira Franco dos. **Quantificação de aditivos detergentes e dispersantes em gasolinas por análise térmica e cromatografia.** Rio de Janeiro, 2018. Doutorado - Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A gasolina aditivada contém aditivos detergentes dispersantes que, além de melhorar o desempenho do motor e manter os sólidos em suspensão, evitando que se depositem em locais indesejáveis, também reduzem a emissão de poluentes. Embora esse tipo de gasolina já seja comercializado no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), que possibilite a análise qualitativa e quantitativa dos aditivos. Isto é dificultado pelo desconhecimento da composição exata dos aditivos, tratados como segredos industriais pelos fabricantes, e comercializados pelos fabricantes sob a forma de pacotes de aditivos. A quantificação desses aditivos na gasolina tem sido proposta por meio de diversas técnicas: espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-NIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis; *ring oven* para pré-concentração dos aditivos seguida de análises das imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo; cromatografia líquida associada à espectrometria de massas e espectroscopia por ressonância magnética nuclear que, em geral, dependem da utilização de curvas analíticas, construídas a partir de alguns aditivos disponíveis no mercado. Este trabalho propõe dois novos métodos de quantificação sendo o método 1 por meio da termogravimetria para identificação do tipo de aditivo adicionado à gasolina para posterior quantificação por cromatografia de exclusão por tamanho, com detector convencional de índice de refração. O método 2 utiliza somente a termogravimetria e a termogravimetria derivada (TG e DTG) para determinar as concentrações de aditivos detergentes dispersantes presentes na gasolina, sem a necessidade de identificação dos aditivos presentes. Ambos são precedidos de pré-concentração dos aditivos pelo ensaio rotineiro de destilação atmosférica (ASTM D86). O método 1 foi bem sucedido na análise de amostras de referência e verificação de gasolinas aditivadas, com erro relativo máximo de 18,0 %. A partir da taxa de concentração do aditivo, obtida na destilação atmosférica e da perda de massa referente aos seus princípios ativos encontrados na TG, foi possível quantificar os aditivos detergentes dispersantes na gasolina pelo método 2. Os erros relativos médios obtidos nas amostras de verificação foram menores que 15 %, valor definido como erro máximo admissível. Foi avaliada a faixa linear de trabalho, a exatidão, a precisão (repetibilidade) e a seletividade, sendo satisfatórios os resultados obtidos para esta validação parcial do método 2. Além disso, foi realizado o Teste t (Student) para comparação entre os métodos 1 e 2 propostos, os quais mostraram-se equivalentes, com 95% de confiança.

ABSTRACT

SANTOS, Amanda Pereira Franco dos. **Quantification of detergent dispersing additives in gasolines by thermal analysis and chromatography.** Rio de Janeiro, 2018. Thesis–Engineering Program in Chemical and Biochemical Processes, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 2018.

The additized gasoline content dispersing detergent additives, which enhance the performance of the engine, keeping the solids suspended and thus preventing them from forming unwanted deposits, while also reducing emissions of pollutants. Although this gasoline C has been on sale in the domestic market for years, there is no reference method published by Brazilian Oil, Gas and Biofuels Regulatory Agency (ANP), for the qualitative and quantitative analysis of the dispersing detergent additives. This situation is compounded by the fact that they are sold by manufacturers as additive packages whose composition is a trade secret. The quantification of these additives in gasoline has been proposed through several techniques: vibrational spectroscopy (FT-IR and FT-NIR) in association with chemometric techniques and the pre-concentration of the fuels; ring oven technique for pre-concentration then using near-infrared hyperspectral imaging for their analysis, liquid chromatography coupled mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, which are generally dependent on the use of calibration curves constructed from some commercially available additives. This work proposes two new methods for the quantification of these additives in gasoline. The method 1 uses the thermogravimetry to characterize the type of additive in the gasoline, for further quantification by size-exclusion chromatography with a conventional refraction index detector. The method 2 uses only thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG and DTG) to determine the concentrations of dispersing detergent additives in gasoline, without the need to identify the additives present. Both the methods use the atmospheric distillation technique (ASTM D86) for the pre-concentration of the additive. The method 1 was successful in the analysis of additives of reference and verification samples, with relative error of up to 18.0 percent. From the concentration rate of the additive obtained in the atmospheric distillation and the loss of mass related to its active principles found in the TG curve, it was possible to quantify the dispersing detergent additives present in gasoline by method 2. The average relative errors obtained in the verification samples was less than 15,0 percent, level set as the maximum admissible error. The linear range of work, accuracy, precision (repeatability) and selectivity were investigated, and the results obtained proved satisfactory for this partial validation. In addition, a t-Test (Student) was used to compare methods 1 and 2 proposed, which were shown to be equivalent, with 95 percent of confidence interval.

Lista de Figuras

Figura 1	Comparação dos depósitos formados na válvula de admissão de combustível no motor à gasolina sem (a) e com (b) aditivos detergentes dispersantes (SANTOS,2012)	29
Figura 2	As substâncias mais utilizadas com propriedades detergentes dispersantes (ZAK <i>et al.</i> , 2014)	30
Figura 3	Ilustração do processo de separação em coluna de exclusão por tamanho. À esquerda: início da corrida cromatográfica e à direita: analitos sendo fracionados na coluna (COLLINS, 2006)	42
Figura 4	Esquema de um sistema de cromatografia de exclusão por tamanho (REIS, 2011)	43
Figura 5	Configuração básica de um equipamento de análise térmica (VIANA, 2013)	46
Figura 6	Curvas TG e DTG da decomposição térmica do oxalato de cálcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) analisado em atmosfera de nitrogênio (VIANA, 2013)	48
Figura 7	Fluxogramas dos métodos propostos 1 e 2 de quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina	49
Figura 8	Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de destilação de gasolinas contendo originalmente 400 mg.kg^{-1} dos aditivos T,Y,W e G e do resíduo de destilação de gasolina sem aditivo (branco)	63
Figura 9	Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de gasolina contendo o aditivo Y, obtidos na destilação completa e nos 8% residuais da destilação (ASTM D86/16 ^a)	64
Figura 10	Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de gasolina contendo o aditivo G, obtidos na destilação completa e nos 8% residuais da destilação (ASTM D86/16 ^a)	65
Figura 11	Cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos da destilação ASTM D86 das amostras de gasolina contendo originalmente, aproximadamente, 60, 100, 200 e 400 mg.kg^{-1} do aditivo G	67

Figura 12	Curvas analíticas dos aditivos T, Y, W e G nas amostras enriquecidas (após destilação)	68
Figura 13	Curvas analíticas para os aditivos T ou Y (curva 1), W ou G (curva2) nas amostras enriquecidas (após destilação)	68
Figura 14	Curvas DTG dos resíduos de destilação das gasolinas sem aditivo e com, cerca de 400 mg.kg ⁻¹ (concentração inicial) dos aditivos T, Y, W e G utilizando cadinhos com tampas e furos idênticos feitos a laser em cadinhos Tzero	70
Figura 15	Sobreposição dos resultados de TG e DTG do aditivo ‘A’ puro	77
Figura 16	Sobreposição dos resultados de TG e DTG de um resíduo de destilação da gasolina com 5000 mg.kg ⁻¹ do aditivo A	78
Figura 17	Sobreposição dos resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação com concentrações nominais de 100, 500 e 1000 mg.kg ⁻¹ do PA (princípio ativo) do aditivo ‘A’	78
Figura 18	Sobreposição dos resultados de DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação com concentrações nominais de 120 e 150mg.kg ⁻¹ do aditivo ‘A’ e de um resíduo de destilação sem aditivo (branco).	79
Figura 19	Curva em concentração de aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹) x perda de massa do PA no resíduo de destilação da gasolina (%).	83
Figura 20	(a)Sobreposição dos resultados de análise térmica (TG) e análise térmica derivada (DTG) dos resíduos de destilação de gasolinas não aditivadas de diferentes origens. (b) Ampliação dos resultados de DTG dos resíduos de destilação de gasolinas de diferentes origens.	86
Figura 21	Resultados da concentração de aditivo detergente dispersante nas amostras de gasolinas aditivadascomerciais analisadas pelos métodos 1 e 2	90

Lista de Tabelas

Tabela 1	Relação de fabricantes de aditivos detergentes dispersantes existentes no Brasil e sua faixa de concentração aplicável (ANP, 2017)	31
Tabela 2	Referências descritas na literatura para a análise de aditivos detergentes dispersantes em gasolina	39
Tabela 3	Dados do preparo das amostras de verificação com aditivo A	54
Tabela 4	Dados do preparo das amostras de verificação com gasolinas de diferentes origens	54
Tabela 5	Concentrações das amostras padrão de gasolinas aditivadas com os aditivos T, Y, W e G, para confecção das curvas analíticas	66
Tabela 6	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de referência fornecidas pelo CPT/ANP por CET (Método 1)	73
Tabela 7	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação preparadas no laboratório, conforme apresentado por Santos <i>et al.</i> , 2017 por CET (Método 1)	73
Tabela 8	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de gasolinas aditivadas comerciais por CET (Método 1)	75
Tabela 9	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação por TG (Método 2)	81
Tabela 10	Resultados obtidos do limite r de repetibilidade	85
Tabela 11	Resultados preliminares obtidos da quantificação de aditivos nas gasolinas de diferentes origens pelo método 2	87
Tabela 12	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em amostras de gasolinas aditivadas comerciais apenas por TG (Método 2)	88
Tabela 13	Comparação dos resultados obtidos pelos métodos 1 e 2. de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas aditivadas comerciais	89
Tabela 14	Resultado do Teste T: duas amostras em par para médias	91

Lista de Equações

Equação 1	Concentração de aditivo presente na gasolina	55
Equação 2	Erro Relativo	58
Equação 3	Índice z-score	59
Equação 4	Limite de Repetibilidade	59
Equação 5	Teste de Grubbs	61

Lista de Apêndice

Apêndice A	Trabalho apresentado no congresso SIMEA 2012: “ <i>Análise de aditivos detergentes/dispersantes na gasolina por extração em fase sólida e por cromatografia de exclusão por tamanho</i> ”	101
Apêndice B	Artigo publicado em 2016 na revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry: “ <i>Characterization of fuel detergent-dispersant additives by thermogravimetry</i> ”	116
Apêndice C	Artigo publicado em 2017 na revista Fuel: “ <i>Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry</i> ”	125
Apêndice D	Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras padrão das curvas analíticas	137
Apêndice E	Regressão pela ferramenta de análise de dados do Excel das curvas 1 e 2	145
Apêndice F	Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras de referência fornecidas pelo CPT/ANP	147
Apêndice G	Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras comerciais de gasolina aditivada	150
Apêndice H	Dados da etapa de pré-concentração de todas as amostras analisadas por termogravimetria	158
Apêndice I	Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolina das amostras de verificação	160
Apêndice J	Regressão pela ferramenta de análise de dados do Excel da curva de concentração de aditivo na gasolina <i>versus</i> perda de massa do PA no resíduo de destilação da gasolina	168
Apêndice K	Resultados das seis determinações de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolina da amostra de verificação com $157,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de aditivo A	169
Apêndice L	Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolinas de verificação de diferentes origens com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A	172
Apêndice M	Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras comerciais de gasolina aditivada	174

Lista de Anexo

Anexo A	Resolução ANP Nº40, de 25.10.2013 – DOU 28.10.2013 – republicada DOU 30.10.2013	182
----------------	---	-----

Sumário

Capítulo 1	Introdução	21
Capítulo 2	Justificativa	23
Capítulo 3	Objetivo	24
3.1	Objetivo geral	24
3.2	Objetivos específicos	24
Capítulo 4	Revisão Bibliográfica	25
4.1	Gasolina automotiva	25
4.2	Aditivos	27
4.3	Métodos analíticos existentes para quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas	34
4.4	Cromatografia de exclusão por tamanho (CET)	41
4.5	Termogravimetria	43
4.5.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	45
Capítulo 5	Materiais e Métodos	49
5.1	Método 1 - Quantificação dos aditivos por cromatografia	50
5.1.1	Preparação de amostras	50
5.1.2	Etapa de pré-concentração	50
5.1.3	Estudo da estabilidade térmica dos aditivos	51
5.1.4	Análise por cromatografia de exclusão por tamanho	52
5.1.5	Análise térmica para caracterização do tipo de aditivo adicionado à gasolina	52
5.2	Método 2 - Quantificação dos aditivos somente por Termogravimetria	53

5.2.1	Preparação de amostras	53
5.2.2	Etapa de pré-concentração	54
5.2.3	Análise térmica para quantificação dos aditivos detergentes dispersantes na gasolina	55
5.3	Validação de métodos de ensaios químicos	56
5.3.1	Linearidade	56
5.3.2	Seletividade	57
5.3.3	Exatidão	58
5.3.3.1	Erro relativo	58
5.3.3.2	Índice z-score	58
5.3.4	Repetibilidade	59
5.3.5	Comparação entre métodos	60
5.3.6	Teste de discrepância de valor extremo (Teste de Grubbs)	60
Capítulo 6	Resultados e Discussões	62
6.1	Método 1 - Quantificação dos aditivos por cromatografia	62
6.1.1	Resultado da análise por cromatografia de exclusão por tamanho (CET)	62
6.1.2	Estudo da estabilidade térmica dos aditivos	63
6.1.3	Construção da curva analítica	65
6.1.4	Identificação do tipo de aditivo presente na gasolina	69
6.1.5	Quantificação das amostras de referência	71
6.1.6	Quantificação das amostras comerciais	74
6.2	Método 2 - Quantificação dos Aditivos somente por Termogravimetria	76
6.2.1	Resultados da etapa de pré-concentração	76

6.2.2	Resultados de TG e DTG	76
6.2.3	Resultados de quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação	79
6.2.4	Validação parcial do método 2	83
6.2.4.1	Faixa linear de trabalho	83
6.2.4.2	Exatidão	84
6.2.4.3	Repetibilidade	84
6.2.4.4	Resultados de termogravimetria com gasolinas de diferentes origens	85
6.2.5	Resultados de quantificação apenas por análise térmica (Método 2) de aditivos detergentes dispersantes em amostras comerciais	87
6.2.5.1	Comparação entre os dois métodos propostos	88
Capítulo 7	Conclusão	92
Capítulo 8	Propostas Futuras	94
	Referências Bibliográficas	95
	Apêndices	101
	Anexo	182

Lista de Siglas e Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
CET	Cromatografia de exclusão por tamanho
CG	Cromatografia gasosa
Cg	Concentração do aditivo na gasolina
CLAE / HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPT	Centro de Pesquisas Tecnológicas (ANP)
Cr	Concentração do aditivo no resíduo da destilação
DEEL	Detector evaporativo de espalhamento de luz
dm/dt	Derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo
DOU	Diário Oficial da União
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EGA	Análise de Gás Liberado
ELSD	Detector de dispersão de luz evaporativa
EUA / USA	Estados Unidos da América
FLD	Detector de fluorescência
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FT-NIR	Espectroscopia de Infravermelho próximo com transformada de Fourier
GA	Algoritmo genético
GC	Gasolina comum

GCA	Gasolina comum aditivada
GPC	Cromatografia de permeação em gel
Grau PA	Grau para análise
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IR	Índice de refração
LABAT	Laboratório de Análise Térmica
LABCOM/EQ/UFRJ	Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro
LC-ESI(+)-MS/MS	Cromatografia líquida/Eletrospray como fonte de ionização branda para espectrometria de massas
LD	Limite de detecção
LDA	Análise linear discriminante
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MRCs	Materiais de Referência Certificados
Outliers	Resultados discrepantes
PA	Princípio ativo
PCA	Análise de componentes principais
PFE	Ponto final de ebulição
PLS-DA	Análise discriminante de mínimos quadrados parciais
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores para Veículos Leves
R²	Coefficiente de determinação
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini

REGAP	Refinaria Gabriel Passos
REPLAN	Refinaria de Paulínia
RID	Detector índice de refração
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
SIMCA	Modelagem suave independente por analogia de classe
SIMEA	Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva
SPA	Algoritmo das projeções sucessivas
SVM	Máquinas de vetores de suporte
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
TMA	Análise Termomecânica
T_R	Tempo de retenção
T_x	Taxa de concentração
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

Capítulo 1 Introdução

Os motores dos veículos automotivos estão cada dia mais exigentes frente aos avanços de engenharia que os colocam cada vez mais em condições extremas. Ao mesmo tempo, há uma tendência de se reduzir a emissão de gases poluentes e tóxicos provenientes da combustão e da própria evaporação da gasolina (BREBBIA & MIRALLES I GARCIA, 2015), por serem fontes básicas de poluição atmosférica causada por substâncias tóxicas (óxidos de carbono e nitrogênio, entre outros). Para reduzir a toxicidade destas emissões, estudos têm sido conduzidos para melhorar o projeto do motor, modificar a composição da gasolina, utilizar novos tipos de combustíveis e conversores catalíticos (NIKITINA *et al.*, 2006).

Neste contexto, os aditivos detergentes dispersantes para a gasolina têm ganhado cada vez mais espaço, a fim de evitar que propriedades indesejáveis dos combustíveis causem problemas no desempenho dos motores e diminuir a redução de poluentes emitidos por esse combustível. Esses aditivos têm como principal função reduzir a formação de depósitos nos motores e válvulas, o que aumenta sua eficiência e, conseqüentemente, resulta em uma queima mais limpa.

Muitos países regulamentam o uso desses aditivos detergentes dispersantes em gasolinas comerciais e alguns até adotam o uso obrigatório, como exemplo, os Estados Unidos, Rússia e Europa Ocidental (NIKITINA *et al.*, 2006). No Brasil, o uso destes produtos ainda é opcional e sua eficácia depende da concentração dos aditivos, cujo valor máximo estabelecido no país, para a adição destes compostos, é de 5000mg.kg^{-1} (RESOLUÇÃO ANP N°1, 2014).

Embora a gasolina do tipo C aditivada já seja comercializada no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que possibilite a análise quantitativa dos aditivos detergentes dispersantes nela presentes. Isto é dificultado pelo desconhecimento da sua composição exata, já que, por serem segredos industriais, são comercializados pelos fabricantes sob a forma de pacotes de aditivos. A quantificação desses aditivos na gasolina tem sido proposta por diversas técnicas, tais como, a espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-NIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis; *ringoven* para

pré-concentração dos aditivos seguida de análises das imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo; cromatografia líquida associada à termogravimetria e espectrometria de massas e espectroscopia por ressonância magnética nuclear, em geral dependentes de curvas analíticas de alguns aditivos disponíveis. Grande parte dos trabalhos nessa área é baseada em cromatografia de exclusão por tamanho devido ao alto peso molecular dos aditivos, se comparados ao peso molecular de outros componentes da gasolina, como podem ser observados no Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica.

Neste sentido, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de duas metodologias analíticas. A primeira proposta é utilizar a termogravimetria para identificação do tipo de aditivo adicionado na gasolina para posterior quantificação por cromatografia de exclusão por tamanho com detector de índice de refração e a segunda proposta é utilizar somente a termogravimetria para determinar as concentrações de aditivos detergentes dispersantes presentes na gasolina.

Capítulo 2 Justificativa

O mercado de combustíveis automotivos tem passado por grandes mudanças nas últimas décadas, motivadas dentre outras, pelas questões de desempenho e, sobretudo, ambientais. A adição obrigatória de aditivos detergentes dispersantes a todas as gasolinas automotivas brasileiras, como acontece em outros países, prevista para 1º julho de 2017, foi adiada, pela ANP, ainda sem data definida de implementação.

Entretanto, as gasolinas aditivadas vêm sendo comercializadas no mercado nacional há muito tempo, apesar da inexistência de método de referência estabelecido pela ANP, o que a impede de assegurar a presença dos aditivos, de responsabilidade apenas das distribuidoras de gasolinas. Diante disto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas para o monitoramento da qualidade das gasolinas aditivadas, uma vez que o consumidor final precisa ter garantias da conformidade desta gasolina.

Apesar de serem conhecidas as estruturas gerais dos aditivos detergentes dispersantes, sua composição exata é segredo industrial dos fabricantes, que a comercializam sob a forma de pacotes de aditivos, o que dificulta o desenvolvimento de métodos analíticos para sua quantificação.

Considerando-se o preço da gasolina, as metodologias propostas devem ser baseadas na utilização de equipamentos disponíveis por grande quantidade de laboratórios.

O trabalho propõe o desenvolvimento de metodologias que aproveitam a concentração natural dos aditivos eventualmente presentes no resíduo da destilação das gasolinas alvo (ASTM D86) e utiliza a análise térmica e a cromatografia de exclusão por tamanho, para sua posterior caracterização e quantificação.

Capítulo 3 Objetivo

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologias para a quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas utilizando as técnicas de cromatografia de exclusão por tamanho e termogravimetria.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Utilizar a cromatografia de exclusão por tamanho com detecção por índice de refração para separação, identificação e quantificação dos aditivos em gasolinas alvo, presentes nos seus respectivos resíduos da destilação (ASTM D86), mediante a caracterização do tipo de aditivo adicionado nas gasolinas pela análise térmica.
- ✓ Avaliar a utilização da análise térmica para identificação e quantificação dos aditivos em gasolinas alvo presentes nos seus respectivos resíduos da destilação (ASTM D86);
- ✓ Aplicar os métodos desenvolvidos em amostras comerciais de gasolinas aditivadas;
- ✓ Avaliar e comparar os resultados da quantificação dos aditivos detergentes dispersantes em gasolinas pelos dois métodos desenvolvidos;
- ✓ Realizar a validação metrológica parcial das metodologias desenvolvidas.

Capítulo 4 Revisão Bibliográfica

4.1 Gasolinaautomotiva

A gasolina é um combustível produzido por processo e/ou formulado por meio da mistura de correntes provenientes do refino de petróleo e processamento de gás natural, destinado aos veículos automotivos dotados de motores do ciclo Otto. Ela possui ponto de ebulição na faixa de 25 a 215°C e é composta, basicamente, de hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos, cuja composição e propriedades são críticas para o desempenho de motores e a quantidade de poluentes gerados pela combustão (RESOLUÇÃO ANP N°40, 2013; MEDEIROS, 2009; GRAUPNER *et al.*, 2005).

A Resolução ANP N° 40 de 25 de outubro de 2013 estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. As gasolinas automotivas brasileiras podem ser do tipo comum ou premium e classificam-se em gasolina A, isenta de componentes oxigenados e gasolina C, obtida da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível (RESOLUÇÃO ANP N°40, 2013). A diferença entre as gasolinas comum e premium é o índice antidetonante (resistência à detonação). A gasolina premium possui um índice antidetonante mínimo de 91, enquanto que o da gasolina comum é de 87. As especificações da gasolina encontram-se no **Apêndice A** deste trabalho (RESOLUÇÃO ANP N°40, 2013).

O percentual de etanol anidro combustível presente na gasolina C é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), podendo ser alterado devido a sua disponibilidade e preço. No Projeto de Lei de Conversão N° 14 de 2014 da Câmara dos Deputados, decorrente da Medida Provisória 647/2014, no artigo 5°, é expresso que: “O Poder Executivo poderá elevar o referido percentual até o limite de 27,5%, desde que constatada sua viabilidade técnica, ou reduzi-lo a 18%”. Seu encaminhamento para sanção da presidente ocorreu no dia 05 de agosto de 2014 (PROJETO DE LEI DE CONVERSÃO N° 14, 2014). O percentual em vigor é de 25% (em volume) de etanol anidro na gasolina premium e 27% (em volume) para a gasolina comum. Ao ser adicionado à gasolina, ele aumenta a sua resistência à

detonação e reduz a emissão de monóxido de carbono na atmosfera (MAPA Nº75, 2015; BRITO,2014).

Além disso, temos a gasolina C aditivada com aditivos detergentes dispersantes, que melhoram o desempenho do motor, mantendo os sólidos em suspensão e finamente dispersos, evitando que se depositem em locais indesejáveis e também reduzem a emissão de poluentes (RESOLUÇÃO ANP Nº40, 2013; NIKITINA *et al.*, 2006). A gasolina aditivada se diferencia visualmente da comum pela sua coloração, pois enquanto a comum varia de incolor a amarelada, a aditivada recebe um corante que pode ser de qualquer cor (geralmente verde), com exceção de azul (reservada para a gasolina de aviação) (RESOLUÇÃO ANP Nº40, 2013; BRITO, 2014). O efeito do corante limita-se à diferenciação dos dois tipos de produto e não interfere em sua funcionalidade. Nem sempre a adição do corante é garantia de adição do aditivo com propriedades detergentes dispersantes.

Preocupações ambientais sobre as emissões de gases na atmosfera contribuíram para o aumento do controle de qualidade dos combustíveis. Seguindo o exemplo de alguns países como EUA, que em 1996 instituiu a obrigatoriedade de adição de aditivos detergentes à gasolina e com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes dos veículos automotores leves, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu por meio da Resolução ANP Nº 40 de 2013, a especificação da gasolina para a fase L-6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores para Veículos Leves (PROCONVE) e as regras para aditivação deste combustível com detergentes dispersantes, a partir de 1º de julho 2017 (RESOLUÇÃO ANP Nº40, 2013; RESOLUÇÃO ANP Nº1, 2014; NIKITINA *et al.*, 2006). No entanto, dificuldades metodológicas e laboratoriais impossibilitaram o cumprimento do prazo de 01 de julho de 2017 para implementação da obrigatoriedade de aditivação em toda a gasolina produzida e comercializada no país e a ANP considerou haver necessidade de reavaliar a sistemática de implementação da aditivação compulsória, observadas a relação custo-benefício, a visão integrada da matriz de combustíveis automotivos e a melhoria, em 2014, da qualidade da gasolina comercializada no país para atender aos limites de emissões mais rígidos da fase L-6 do PROCONVE (RESOLUÇÃO ANP Nº684, 2017). De acordo com a ANP, a atual especificação da gasolina já atende à mais recente fase L-6 do PROCONVE. Como exemplo da evolução da especificação da gasolina, pode-se citar o teor de enxofre, cujo valor máximo foi reduzido nos últimos 18 anos em, aproximadamente, 96,7%, na gasolina C. Atualmente, este limite é de 50 mg/kg (ANP, 2018).

Além do teor de enxofre, destacam-se também a redução dos limites máximos de hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e benzeno, além da avaliação do teor de fósforo (no caso de suspeita de contaminação) e silício (com indicação anotar). Essas determinações atendem à fase L-6 do PROCONVE, estabelecida pela Resolução CONAMA N° 415/2009, que impôs limites mais restritos para os níveis de emissões de motores ciclo Otto a partir do início de 2014 (ANP, 2018).

Em 02 de outubro de 2017, a ANP publicou no Diário Oficial da União, a revogação da Resolução ANP N° 1 de 2014, que dispunha sobre aditivos detergentes dispersantes para combustíveis automotivos. A partir desta data, não é mais necessário que esses aditivos tenham registro da Agência. A revogação segue as diretrizes de simplificação administrativa e redução do custo regulatório, de modo a estimular a concorrência e a oferta de produtos. Foi concedido prazo de seis meses para que produtores, importadores e fornecedores desses aditivos deixem de comercializá-los com rótulos contendo número de registro concedido pela ANP e para que os revendedores eliminem propagandas que façam referência a esse registro (RESOLUÇÃO ANP N°704, 2017).

4.2 Aditivos

Os aditivos são produtos adicionados tanto para adequar o combustível às especificações técnicas (ex. aditivos antidetonantes) quanto para melhorar as características de desempenho e ambientais dos combustíveis convencionais (ex. aditivos detergentes dispersantes) (SILIN *et al.*, 2012; BRITO, 2014).

Diversos produtos químicos tais como agentes antioxidantes, inibidores de corrosão, melhoradores de octanagem e detergentes dispersantes são adicionados aos combustíveis para cumprir as especificações exigidas por lei e pelas condições de funcionamento dos motores. Existem inúmeros benefícios decorrentes da utilização destes produtos, dentre eles: acréscimo na octanagem e número de cetano, redução das emissões, aumento da lubricidade, estabilidade na armazenagem e proteção contra depósitos nos injetores de combustíveis, válvulas de admissão e câmaras de combustão (MEDEIROS, 2009).

A formação e acúmulo de depósitos em válvulas de admissão durante o funcionamento de um motor de combustão interna é um problema frequente que tem como consequências a

diminuição da eficiência do motor, uma vez que esses depósitos restringem o fluxo de ar-combustível na câmara de combustão (NADIMet *al*, 2001), o consumo excessivo do combustível e o aumento das emissões de poluentes (NIKITINA *et al.*, 2006; DANILOV, 2015). Os aditivos detergentes dispersantes tanto removem os depósitos previamente formados (aditivos *clean-up*) quanto minimizam a sua formação (aditivos *keep-clean*). Os aditivos *clean-up* removem os depósitos por sua dispersão e posterior solubilização no combustível. Os aditivos tanto podem ser adicionados diretamente na gasolina pelo distribuidor, para ser posteriormente comercializada (gasolina aditivada), quanto podem ser adicionados no tanque de combustível pelo próprio consumidor, o qual adquire o aditivo em frascos nos postos revendedores. No primeiro caso, o aditivo tem a função de manter o motor limpo (*keep-clean*), enquanto que, no segundo, sua função é limpar o motor (*clean-up*) (STEPIEN & OLEKSIK, 2009; BRITO, 2014).

Os aditivos detergentes são substâncias que agem por meio de grupos terminais polares, geralmente contendo nitrogênio, que aderem às superfícies metálicas, formando filmes protetores que previnem a formação de resíduos nas superfícies internas do motor. Os aditivos dispersantes contribuem para a dispersão de partículas que entram no motor via ar, combustível ou lubrificante, mantendo-os sólidos em suspensão e finamente dispersos, prevenindo assim a formação de depósito (MEDEIROS, 2009).

Na **Figura 1** é possível verificar a condição da válvula de admissão de combustível no motor com o uso da gasolina sem e com aditivosdetergentes dispersantes. Pode-se observar que o uso dos aditivos não proporcionou depósitos na haste nem na tulipa da válvula de admissão (SANTOS, 2012).Karpov (2007) apresentou resultados de eficácia do uso de aditivo detergente em motores de gasolina. Ao operar um motor de gasolina com aditivo detergente ‘AlcorAUTO 3ª Geração’, a quantidade de depósitos na válvula de admissão foi 3,2 vezes menor do que em operação com uma gasolina sem aditivo. Os aditivos devem ter não apenas alta eficácia funcional, mas também, propriedades que permitem incorporá-los à gasolina e o seu usona gasolina nas condições de operação (estabilidade em elevadas temperaturas).Além disso, o aditivo não deve piorar as propriedades físico-químicas e de desempenho das gasolinas (KARPOV, 2007).

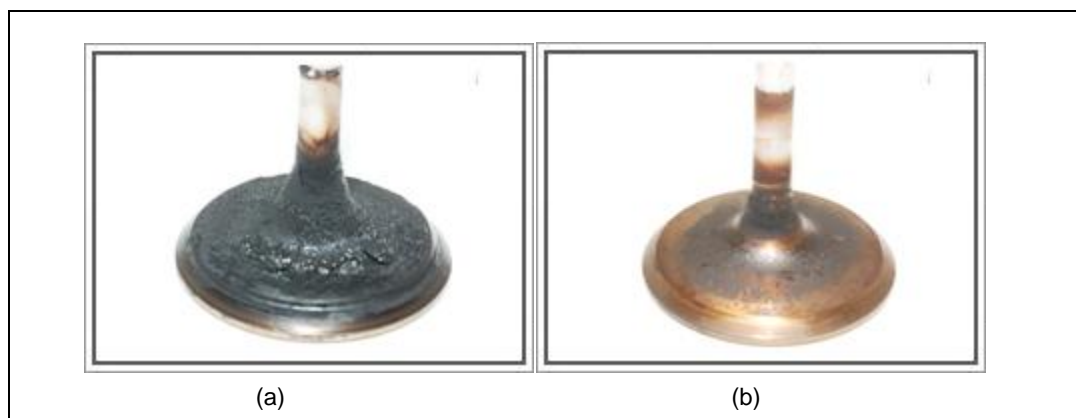


Figura 1. Comparação dos depósitos formados na válvula de admissão de combustível no motor à gasolina sem (a) e com (b) aditivos detergentes dispersantes (SANTOS, 2012).

Além dos benefícios obtidos com o uso dos aditivos detergentes dispersantes no motor do carro, os outros benefícios do uso desses compostos incluem a diminuição do consumo de combustível em 3%, a redução de 60 a 70% de depósitos, uma redução de 50 a 60% das emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos e de 20% de óxidos de nitrogênio. Por sua vez, isso permite: aumentar a confiabilidade do funcionamento do sistema de combustível, prolongar o tempo de vida do motor, reduzir os custos de manutenção, reduzir a formação de fuligem na câmara de combustão e, assim, diminuir os requisitos do motor para número de octanas da gasolina (NIKITINA *et al.*, 2006; KARPOV, 2007).

Aditivos para combustíveis são produtos constituídos por um ou mais componentes ativos com ou sem diluente. O componente ativo de um aditivo é um constituinte que melhora as propriedades do combustível automotivo e o diluente é, geralmente, o solvente que adicionado ao componente ativo facilita a sua solubilização no combustível automotivo.

Segundo Colaiocco & Lattanzio (1995), Silin *et al.* (2012) e Danilov (2015), os pacotes de aditivos detergentes são compostos pelos seus componentes ativos, tais como aminas, amidas, aminoamidas, alquenilsuccinimidas e polibutenos de amidas, dissolvidos em óleos minerais (COLAIOCCO & LATTANZIO, 1995; GRAUPNER *et al.*, 2005; SILIN *et al.*, 2012; DANILOV, 2015). Observa-se na **Figura 2** as substâncias comumente utilizadas com propriedades detergentes dispersantes. A principal característica dos compostos orgânicos utilizados como ingredientes ativos em aditivos com propriedades detergentes, como mencionado, é a presença de nitrogênio (ZAK *et al.*, 2014).

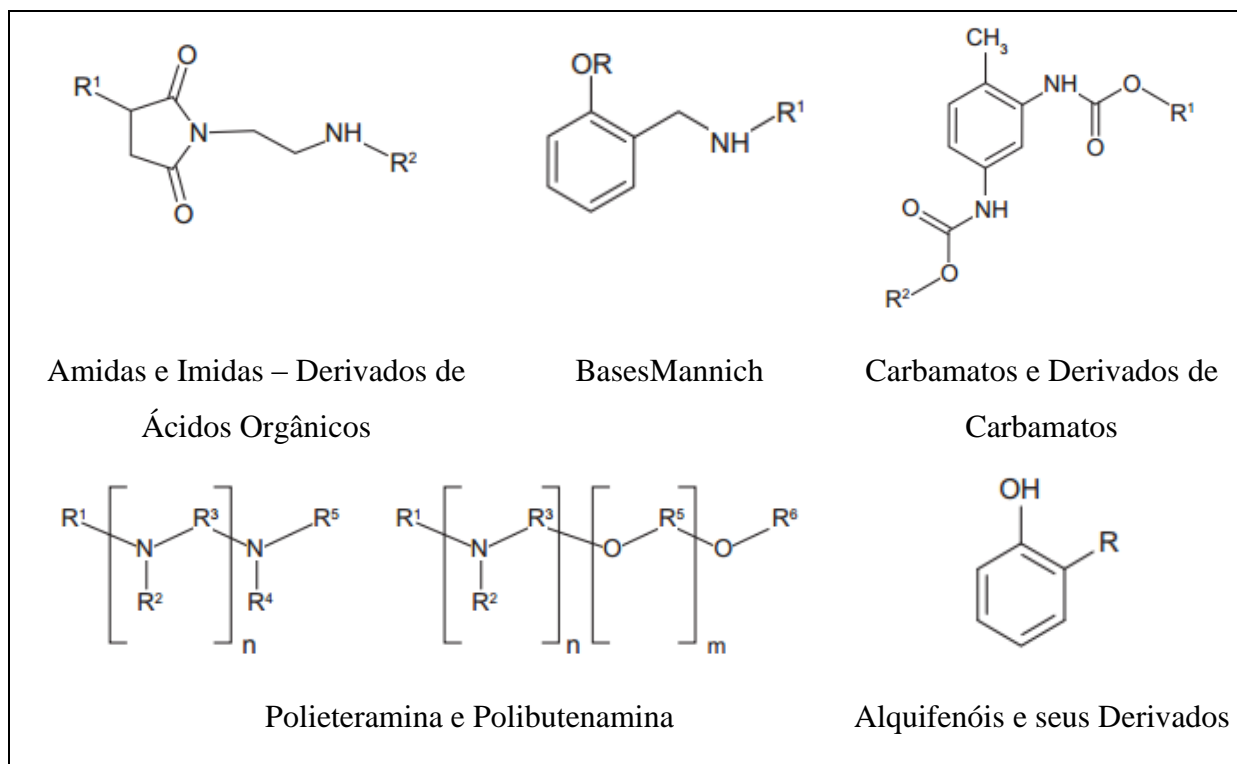


Figura 2. As substâncias mais utilizadas com propriedades detergentes dispersantes (ZAK *et al.*, 2014).

Embora a gasolina (comum ou premium) do tipo C aditivada já seja comercializada no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela ANP, que possibilitem a análise qualitativa e quantitativa dos aditivos detergentes dispersantes. Isto é dificultado pelo desconhecimento da composição exata dos aditivos, já que, por serem segredos industriais, são comercializados pelos fabricantes sob a forma de pacotes de aditivos. A **Tabela 1** apresenta os fabricantes de aditivos detergentes dispersantes para gasolina no Brasil, o que caracteriza um oligopólio dentro deste mercado de combustíveis, como também a faixa de concentração possivelmente encontrada no combustível (ANP, 2017). Essa informação foi encontrada no site da ANP, em qualidade/registro de produtos, quando os fabricantes eram obrigados, no passado, a obter o registro da ANP doseu aditivo. Observa-se que a menor concentração encontrada de aditivo na gasolina é de 80 mg.kg⁻¹ e a maior é de 5.000 mg.kg⁻¹ (ANP, 2017). Segundo Pimentel *et al.*, 2015, a concentração dos aditivos dependerá da sua eficácia, mas a concentração máxima será de 5000 mg.kg⁻¹ ou 0,5 % mássica (PIMENTEL *et al.*, 2015).

Tabela 1. Relação de fabricantes de aditivos detergentes dispersantes existentes no Brasil e sua faixa de concentração aplicável (ANP, 2017)

Fabricante	Número do Registro da ANP	Marca Comercial	Dosagem no Combustível (mg.kg⁻¹)	Tipo de Combustível
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	350	HITEC 6421	126,3 a 3000	Gasolina Automotiva do Tipo C
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	397	HITEC 6403	152 a 3000	Gasolina Automotiva do Tipo C e Etanol Hidratado Combustível
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	398	HITEC 6431	126,3 a 3000	Gasolina Automotiva do Tipo C
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	451	HITEC 6541	126,3 a 3000	Gasolina Automotiva do Tipo C
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	472	HITEC 6560C	90 a 3000	Gasolina Automotiva do Tipo C
AFTON ChemicalIndústria de aditivos LTDA	600	BIOTEC E-100BR	350 a 500	Gasolina Automotiva do Tipo C e Etanol Hidratado Combustível
BULLDOG Motors do Brasil LTDA	476	BULLDOG MOTOR FULL BOOSTER ENERGY	360 a 900	Gasolina
BASF S.A.	335	KEROPUR AP 97-10	400	Gasolina Automotiva do Tipo C

Fabricante	Número do Registro da ANP	Marca Comercial	Dosagem no Combustível (mg.kg⁻¹)	Tipo de Combustível
BASF S.A.	587	KEROPUR MFLEX 3652	400 a 910	Gasolina e Etanol
BASF S.A.	744	KEROPUR 2110	375 a 600	Gasolina Automotiva do Tipo C e Etanol Hidratado Combustível
BASF S.A.	794	NEMO 6124	410 a 1630	Gasolina Automotiva
CARBONO QUÍMICA LTDA	364	EC-5345A	80 a 325	Gasolina Automotiva do Tipo C
CHEVRON Oronite do Brasil LTDA	324	OGA 476SB	136 a 900	Gasolina
CHEVRON Oronite do Brasil LTDA	356	OGA 72004	263 a 5000	Gasolina
CHEVRON Oronite do Brasil LTDA	402	OGA 72003	225 a 850	Gasolina
CHEVRON Oronite do Brasil LTDA	505	OGA 72015NM	262 a 946	Gasolina Automotiva do Tipo C
INNOSPEC do Brasil Importação e Comércio de Produtos Químicos LTDA	790	OCTIMISE G-2083	156,25 a 500	Gasolina Automotiva

Fabricante	Número do Registro da ANP	Marca Comercial	Dosagem no Combustível (mg.kg⁻¹)	Tipo de Combustível
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	522	ULTRAZOL 8219CA	91 a 235	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	534	ULTRAZOL 8219CAD	91 a 235	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	594	ULTRAZOL 9585	290 a 4100	Gasolina Automotiva do Tipo C e Etanol Hidratado Combustível
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	598	ULTRAZOL 9525A	165 a 730	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	652	ULTRAZOL 9555	230 a 402	Gasolina Automotiva do Tipo C e Etanol Hidratado Combustível
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	714	POWERZOL 9539	80 a 730	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	717	POWERZOL 9522C	1160 a 2500	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	774	ULTRAZOL 8219PB	91 a 235	Gasolina Automotiva do Tipo C
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	791	ULTRAZOL 8219FM	382	Gasolina Automotiva

Fabricante	Número do Registro da ANP	Marca Comercial	Dosagem no Combustível (mg.kg ⁻¹)	Tipo de Combustível
LUBRIZOLdo Brasil Aditivos LTDA	792	ULTRAZOL 8219FMP	382	Gasolina Automotiva
PETROPLUS Sul Comércio Exterior LTDA	235	ST 2070 BR SC INTAKE VALVE CLEANER	1000	Gasolina
RADIEX Química LTDA	453	RADFLEX AF-2101	443,3	Gasolina Automotiva do Tipo C

4.3 Métodos analíticos existentes para quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas

Apesar de existir um grande número de patentes registradas de pacotes de aditivos detergentes dispersantes para combustíveis (NIKITINA *et al.*, 2006; DANILOV, 2015), existem poucos métodos na literatura e poucas patentes que discutem a identificação e quantificação desses aditivos na gasolina.

Colaiocco&Lattanzio (1995) descreveram um método para identificação e quantificação de aditivos dispersantes do tipo amida de peso molecular 700-800 g.mol⁻¹, diretamente na gasolina, utilizando a cromatografia por exclusão de tamanho, acoplada a um detector de espalhamento de luz. Trabalhos anteriores para a análise de aditivos dispersantes em gasolina utilizavam a cromatografia de exclusão por tamanho aliada à detecção na faixa do UV-Visível. No entanto, devido à baixa sensibilidade desse detector, havia necessidade de pré-concentração da amostra antes de realizar a cromatografia. Além disso, os aditivos nitrogenados interferiam na absorção de luz na região UV-Visível. Colaiocco&Lattanzio (1995) utilizaram uma coluna de guarda PLgel 100A, duas colunas PLgel 50A e tetrahidrofurano (THF) como fase móvel(COLAIOTTO & LATTANZIO, 1995).

As patentes CN1673737A, PI0400082-0A e CA2132806A1 propõem métodos de separação e identificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina por meio da cromatografia de camada fina, cromatografia líquida e cromatografia de exclusão por tamanho (MINGXING *et al.*, 2004; FEDOROVA, 2004; BRAUER & MIIN, 1994). A patente chinesa CN1673737A publicada em 22 de março de 2004 propõe um método simples de separação e identificação de aditivos detergentes na gasolina. Este método inclui a concentração, filtração, descoloração do combustível e obtenção dos resultados da observação por meio de cromatografia de camada fina. Foi utilizado detergente do tipo amina-poliiolefina, amida-poliiolefina e amina-poliéter nas concentrações de 20 a 500 mg.L⁻¹ (MINGXING *et al.*, 2004). A patente brasileira PI0400082-0A de 21 de janeiro de 2004 descreve um método analítico para a identificação e quantificação de aditivos detergentes dispersantes em uma matriz de hidrocarboneto através da cromatografia líquida de exclusão por tamanho (CET). Duas e/ou três colunas são utilizadas. Essas colunas são preferencialmente 100Å, 3 microns, de 300 x 7,5 mm, conectadas com tubulações de 0,17 mm de diâmetro interno. Detector de UV-VIS seguido por um detector de fluorescência (FLD) e opcionalmente conduzindo a um detector de índice de refração (RID) ou a um detector de dispersão de luz evaporativa (ELSD) são utilizados. A amostra passa pelo sistema de pelo menos um detector para obtenção de um cromatograma (FEDOROVA, 2004). A patente canadense CA2132806A1 de 23 de setembro de 1994 utiliza a técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (CET) para determinação quantitativa de aditivo detergente em gasolina. Uma coluna de 100 a 500 Å com tamanho de partícula de 5 microns, uma fase móvel que tenha uma viscosidade semelhante a da amostra de combustível e um detector de índice de refração foram utilizados nessa invenção. Esta patente mostrou que cada aditivo presente no combustível apresenta um pico característico, o que torna possível a identificação e quantificação do mesmo (BRAUER & MIIN, 1994).

A patente US20080190354 A1 utiliza um kit que permite a identificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina e óleo diesel. Os compostos que podem ser identificados são aqueles que possuem grupos básicos como aminas, iminas, amidas, imidas e succinimidas. Nesse método, um indicador com grupos ácidos deve ser adicionado a um recipiente contendo o combustível e gerar uma resposta, a qual pode ser uma mudança no espectro do composto (espectros de absorção, transmissão, emissão) ou, preferencialmente, na cor da solução, para permitir a realização de análises em campo através da comparação da cor com uma cartela de cores e obter resultados semiquantitativos. Esse método foi utilizado na

análise de amostras de óleo diesel contendo 250 e 500 mg.kg⁻¹ de aditivo (MALPAS *et al.*, 2008).

A patente US20140038303A1 é uma melhoria da patente US20080190354A1. Também está relacionada à construção de um kit para identificação de aditivos detergentes dispersantes ou outros compostos de interesse pela reação dos seus grupos básicos com os grupos ácidos dos indicadores. A diferença é que o indicador está contido em um suporte sólido, como, por exemplo, papel de filtro de grau cromatográfico e esse é mergulhado na gasolina. As vantagens desse kit em relação ao anterior é que não se tem problemas quanto à estabilidade das soluções dos indicadores e não é preciso ter frascos para as reações, os quais precisariam ser lavados a cada nova amostra de gasolina. Esse método foi utilizado na análise de amostras de óleo diesel contendo 250, 500 e 1.000 mg.kg⁻¹ de aditivo (READING & MCFARLANE, 2014).

Medeiros (2009) utilizou a espectroscopia vibracional (FTIR e FTNIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis para quantificar três aditivos em gasolinas comum tipo C (MEDEIROS, 2009).

Nosso grupo de pesquisas desenvolveu um método para quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina, a partir de sua pré-concentração por meio da destilação atmosférica (método ASTM D86) seguida da análise por cromatografia de exclusão por tamanho, com detectores convencionais de índice de refração, que foram o ponto de partida deste trabalho. Foi constatada a presença de aditivos na maioria das gasolinas aditivadas comerciais, sendo que 72% apresentaram concentração de aditivo maior que 100 mg.kg⁻¹ para os aditivos G e W (aditivos fornecidos e codificados pela ANP). Entretanto, há a possibilidade de 28% das amostras analisadas terem sido comercializadas sem aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais (SANTOS, 2012; SANTOS & D'AVILA, 2012). O trabalho de Santos & d'Avila (2012) está descrito no **Apêndice B**.

Silva *et al.* (2014) desenvolveram um método para caracterizar diferentes amostras de gasolinas e identificar a presença de aditivos detergentes dispersantes. A metodologia utilizada foi a espectroscopia de infravermelho nas regiões próxima e média, aliada aos métodos multivariados LDA (*Linear Discriminant Analysis*), PLS-DA (*Partial Least Squares Discriminant Analysis*) e SVM (*Support Vector Machines*) e diferentes algoritmos de seleção de variáveis para o método LDA: *Stepwise*, *GA (Genetic Algorithm)* e *SPA (Successive Projections Algorithm)*. Como a espectroscopia de infravermelho apresenta baixa

sensibilidade, utilizou-se a destilação atmosférica, conforme o método ASTM D86, para pré-concentração do aditivo. O resíduo de destilação obtido foi então analisado para confirmar a presença ou ausência de aditivos na gasolina. Foram testadas todas as combinações para os métodos de classificação multivariada LDA e os algoritmos SW, SPA e GA, além do método PLS-DA. Os melhores resultados para os espectros da região próxima foram obtidos a partir das combinações LDA/GA e LDA/SPA, que apresentaram resultados semelhantes e acertaram cerca de 92% das classificações. Na região média, os melhores resultados foram obtidos pelas mesmas combinações. Nesta região, 100% das amostras foram classificadas corretamente, mostrando ser o mais eficiente na identificação e classificação da gasolina aditivada (SILVA *et al.*, 2014).

A patente brasileira WO2014/075158A1 publicada em 22 de maio de 2014 descreve um ensaio simples, rápido, de fácil execução e seguro para identificação de aditivos detergentes dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes em campo por meio da diferença de comportamento cromatográfico. Isto porque os aditivos detergentes/dispersantes são polares e têm natureza básica, enquanto os combustíveis (gasolina e óleo diesel) e os óleos base lubrificantes têm natureza essencialmente hidrocarbônica (GIMENES & D'AVILA, 2014).

Pimentel *et al.* (2015) desenvolveram um método de identificação e quantificação de quatro aditivos detergentes dispersantes em gasolinas utilizando a técnica de *ringoven* para pré-concentração dos aditivos e, em seguida, análises das imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (PIMENTEL *et al.*, 2015).

Pinto *et al.* (2016) utilizaram a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H NMR) juntamente com análise de componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogies) para diferenciar gasolina comum (GC) e gasolina aditivada (GCA). Todas as amostras da GCA foram corretamente classificadas, incluindo trinta e três amostras de GC intencionalmente aditivadas com 500, 1000 e 2500 mg.kg⁻¹ de sete aditivos comerciais diferentes (PINTO *et al.*, 2016).

Silva & Duek (2016) e Silva (2017) desenvolveram método qualitativo para identificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina por meio de infusão direta em ionização positiva por eletrospray em espectrômetro de massas equipado com triplo quadrupolo. Posteriormente, testes iniciais também mostraram que a técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-ESI(+)-MS/MS) permite

quantificar os aditivos na gasolina. Para este estudo, foram empregadas 20 amostras de gasolina aditivadas coletadas em postos de combustíveis do Estado de São Paulo, nas quais foi possível diferenciar, de forma inequívoca, os três aditivos estudados, denominados G, W e T, além de quantificá-los em apenas 10 minutos de corrida. Os espectros de massas dos aditivos estudados neste trabalho mostram que os aditivos G e W apresentam majoritariamente duas séries homólogas enquanto que o aditivo T apenas uma. Foi verificado que a média da concentração do aditivo T foi de 190 mg.L^{-1} , a do aditivo G 115 mg.L^{-1} e a do aditivo W 484 mg.L^{-1} (SILVA & DUEK, 2016; SILVA, 2017).

Recentemente duas publicações mostram alguns resultados já obtidos ao longo do desenvolvimento desta tese: Santos *et al.* (2016) desenvolveram um novo procedimento de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para identificar a presença de quatro aditivos dispersantes-detergentes comercialmente usados na gasolina no Brasil, utilizando cadinhos de alumínio selados com pequenos furos e um ambiente inerte. Foi possível distinguir os aditivos com maior precisão quando se utilizaram cadinhos de alumínio com furo do mesmo diâmetro. As temperaturas de decomposição térmica dos componentes ativos de cada aditivo foram identificadas principalmente por TG e DTG. Os resultados indicam que os componentes ativos dos aditivos denominados T e Y, são semelhantes, mas que a concentração dos princípios ativos é ligeiramente diferente e que podem ser rapidamente e facilmente distinguíveis dos aditivos denominados W e G, o que permite sua quantificação por cromatografia de exclusão de tamanho em amostras comerciais de gasolina brasileira às quais podem ter sido adicionadas (SANTOS *et al.*, 2016). Em Santos *et al.* (2017) propuseram um método para a quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina utilizando a técnica de destilação atmosférica para a pré-concentração dos aditivos e, em seguida, a sua análise por cromatografia de exclusão por tamanhos com um detector de índice de refração convencional. Para análises de gasolinas comerciais é necessária a caracterização do tipo de aditivo utilizado, para que seja possível o cálculo de suas respectivas concentrações e a análise térmica mostrou-se também uma alternativa simples e eficaz. Amostras padrão foram preparadas para obter curvas analíticas, e amostras de verificação foram usadas para testar o método proposto. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios quando comparados com o valor nominal de cada amostra de verificação. O erro relativo foi inferior a 8,5 % (SANTOS *et al.*, 2017). As duas publicações estão no Capítulo 9 – **Apêndices C e D.**

A **Tabela 2** apresenta um resumo das principais técnicas propostas para identificação e/ou quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas encontradas na literatura.

Tabela 2. Referências descritas na literatura para a análise de aditivos detergentes dispersantes em gasolina

Referência	Objetivo	Técnica	Pré-concentração de aditivos
BRAUER & MIIN, 1994	Determinação quantitativa de aditivo detergente em gasolina	Cromatografia de exclusão por tamanho com detector de índice de refração	Não há
COLAIOCCO & LATTANZIO, 1995	Identificação e quantificação de aditivos dispersantes do tipo amida de peso molecular 700-800 g.mol ⁻¹ , diretamente na gasolina	Cromatografia por exclusão de tamanho, acoplada a um detector de espalhamento de luz	Não há
MINGXING <i>et al.</i> , 2004	Separação e identificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina	Cromatografia de camada fina	Concentração (destilação atmosférica ou à vácuo), filtração e descoloração do combustível
FEDOROVA, 2004	Identificação e quantificação de aditivos detergentes dispersantes em uma matriz de hidrocarboneto	Cromatografia de exclusão por tamanho com pelo menos um dos detectores de UV-VIS, de FLD, de IR ou de ELSD	Não há
MALPAS <i>et al.</i> , 2008	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em amostras de óleo diesel	Espectroscopia de absorção, transmissão, emissão	Não há
MEDEIROS, 2009	Quantificação de três aditivos em gasolinas comum tipo C	Espectroscopia vibracional (FTIR e FT-NIR) associada a técnicas quimiométricas	Destilação atmosférica segundo o método ASTM D86

Referência	Objetivo	Técnica	Pré-concentração de aditivos
SANTOS, 2012 E SANTOS & D'AVILA, 2012	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina	Cromatografia de exclusão por tamanho com detector convencional de índice de refração	Destilação atmosférica segundo o método ASTM D86
READING & MCFARLANE, 2014	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em amostras de óleo diesel	Espectroscopia de absorção, transmissão, emissão	Não há
SILVA <i>et al.</i> , 2014	Identificação da presença de aditivos detergentes dispersantes nas gasolinas.	Espectroscopia de infravermelho nas regiões próxima e média, aliada aos métodos multivariados	Destilação atmosférica segundo o método ASTM D86
GIMENES& D'AVILA, 2014	Identificação de aditivos detergentes dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes em campo	Cromatografia frontal	Não há
PIMENTEL <i>et al.</i> , 2015	Identificação e quantificação de quatro aditivos detergentes dispersantes em gasolinas	Análises das imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo	Técnica de <i>ringoven</i>
PINTO <i>et al.</i> , 2016	Classificação de gasolina comum (GC) e gasolina aditivada (GCA)	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (1H NMR) juntamente com análise de componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA	Não há
SANTOS <i>et al.</i> , 2016	Caracterização de quatro aditivos detergentes dispersantes comercialmente usados na gasolina no Brasil	Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	Não há
Referência	Objetivo	Técnica	Pré-concentração de aditivos
Referência	Objetivo	Técnica	Pré-concentração de aditivos

Referência	Objetivo	Técnica	Pré-concentração de aditivos
SILVA & DUEK, 2016 E SILVA, 2017	Método qualitativo e quantitativo de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas	Infusão direta em ionização positiva por eletrospray em espectrômetro de massas equipado com triplo quadrupolo e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial	Não há
SANTOS <i>et al.</i> , 2017	Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina	Cromatografia de exclusão por tamanho com detector de índice de refração associada à termogravimetria	Destilação atmosférica segundo o método ASTM D86

4.4 Cromatografia de exclusão por tamanho (CET)

Dentre os métodos modernos de análise, a cromatografia tem se destacado devido à facilidade com que efetua a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas analíticas (COLLINS *et al.*, 2006).

A cromatografia é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição desses componentes em duas fases: uma fixa e de grande área superficial denominada fase estacionária, e outra denominada fase móvel, que se move através da fase estacionária. Os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes (LANÇAS, 2009; COLLINS *et al.*, 2006).

A cromatografia de exclusão por tamanho (CET), também conhecida como filtração em gel ou permeação em gel, pode ser aplicada para separação de compostos com alta massa molecular como polímeros, proteínas e aminoácidos. Ela promove uma seletiva e dinâmica distribuição das moléculas do soluto entre duas fases líquidas separadas, dependentes de uma estrutura estacionária contendo poros de tamanho controlado, ou seja, é baseada no efeito de peneiração molecular e torna possível a separação de moléculas de acordo com seus tamanhos (COLLINS *et al.*, 2006; MELENDEZ, 2006). Diferentemente das técnicas de cromatografia iônica e por partição (fase normal e fase reversa), a CET não envolve processos químicos nem

físicos, somente mecânico (MELENDEZ, 2006). A CET tem propriedades desejáveis, como simplicidade técnica, insensibilidade a solventes e temperatura, condições amenas e versatilidade (COLLINS *et al.*, 2006).

Na CET, a coluna contém um recheio com poros de vários tamanhos, e o eluente se encontra movendo dentro dos poros e também através da coluna. Após a injeção da amostra na coluna, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, sendo atrasadas em relação a estas. Ao final da coluna de separação, as substâncias de cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, seguidas pelas menores, conforme é observado na **Figura 3**- Esquema do princípio de cromatografia de exclusão por tamanho.

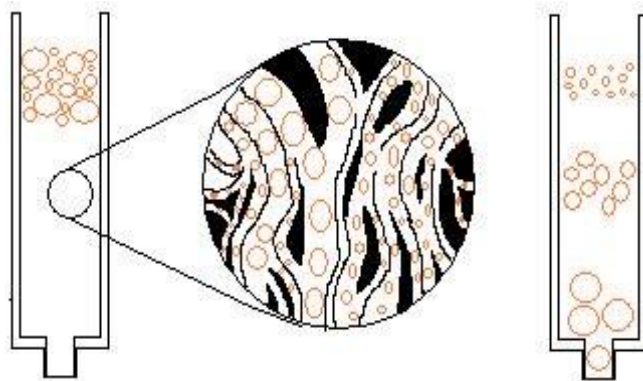


Figura 3. Ilustração do processo de separação em coluna de exclusão por tamanho. À esquerda: início da corrida cromatográfica e à direita: analitos sendo fracionados na coluna. (Fonte: COLLINS, 2006).

O sistema de CET é composto basicamente de uma bomba, pulsante ou contínua para carrear a fase móvel pelo sistema com fluxo constante, um injetor de amostra (manual ou automático), um forno, colunacromatográfica, detector (UV-visível, índice de refração, fluorescência ou espalhamento de luz evaporativa) e software para coletar e analisar os dados, conforme esquema demonstrado na **Figura 4**.

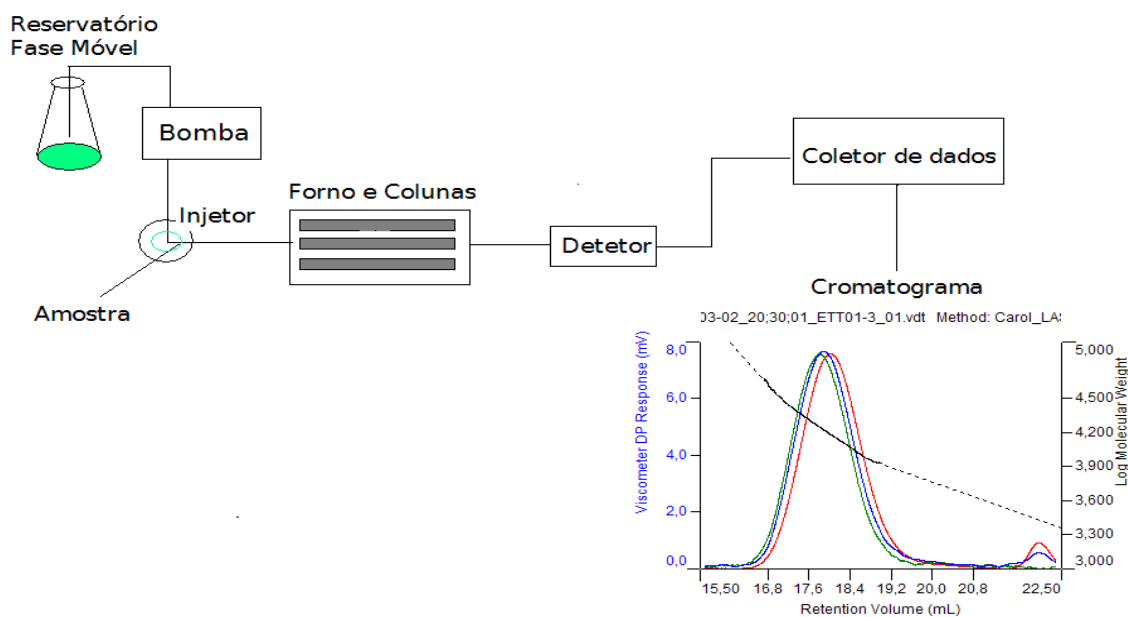


Figura 4. Esquema de um sistema de cromatografia de exclusão por tamanho. Fonte: REIS, 2011.

As colunas cromatográficas utilizadas em CET são feitas de um tubo de aço inoxidável, seus diâmetros e comprimentos podem variar, sendo mais comum a dimensão de 300 x 7,5 mm. Sua fase estacionária (recheio) é composta de um pó muito fino formado por esferas, normalmente um copolímero de poliestireno divinilbenzeno, com tamanhos que variam de 5 a 17 μ m, dependendo da coluna. Elas podem apresentar leito misto, ou seja, uma quantidade de poros com diversos tamanhos constituem sua fase estacionária ou leito com alta e baixa distribuição de poros, nestes últimos casos, servindo para aplicações mais específicas, como separação de oligômeros (MELENDEZ, 2006).

4.5 Termogravimetria

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) ou Análise Térmica (TA) abrange um conjunto de técnicas que possibilitam medir, sob um programa controlado de temperatura, uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função do tempo ou da temperatura. São técnicas multidisciplinares, aplicadas a diversos tipos de materiais para desenvolver diferentes estudos. Nas últimas décadas, essas técnicas

adquiriram importância crescente em todas as áreas do conhecimento com aplicações nos diferentes segmentos dos setores produtivos tais como: estabilidade térmica e caracterização de materiais; determinação do grau de pureza ou composição de misturas; mecanismos e cinética de decomposição térmica, visando definir a vida útil, tanto de matérias primas, como de produtos acabados; otimização das condições de síntese de novos materiais ou pré-formulação de produtos; caracterização de polimorfos; estabelecimento de novos métodos de análise, dentre outras.

Três modos de programa de temperatura são normalmente usados: Análise Termogravimétrica isotérmica, em que a massa da amostra é registrada como uma função do tempo mantendo a temperatura constante; Análise Termogravimétrica quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida (ou resfriada) enquanto a massa da amostra permanece constante ou a variação da massa não alcança um valor máximo pré-estabelecido. Atingindo esse valor a temperatura permanecerá constante até não haver mais variação de massa ou até que um valor de variação de massa mínimo pré-estabelecido seja atingido; Análise Termogravimétrica dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente no qual a mudança de temperatura ocorre de maneira pré-determinada, preferencialmente numa razão de aquecimento linear (IONASHIRO *et al.*, 2014; DWECK, 2015).

As técnicas termoanalíticas começaram a ser inventadas e estudadas desde o início do século XX. Os primeiros trabalhos foram resultados de esforços isolados de pesquisadores que utilizavam protótipos por eles mesmos construídos. Mundialmente os primeiros equipamentos que foram comercializados datam dos anos 60, e no Brasil, o primeiro trabalho publicado foi na área de metalurgia em 1947 (IONASHIRO *et al.*, 2014; VIANA, 2013).

Nos dias atuais a instrumentação analítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação e popularizou-se em função de aplicações práticas crescentes. O desenvolvimento da instrumentação termoanalítica vem se caracterizando pela combinação de métodos térmicos com outras técnicas como, por exemplo: difração de raios x, microscopia, espectroscopia no infravermelho, cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa (VIANA, 2013; DWECK, 2015).

Dentre as técnicas mais difundidas e utilizadas estão a: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise de Gás Liberado (EGA), Análise Termomecânica (TMA), entre outras. Estas técnicas estão sendo utilizadas em estudos como os de estabilidade

e decomposição térmica, catálise, corrosão de metais, transições vítreas e cristalinas, determinação de entalpia, determinação de pureza, cinética de reação, adsorção/dessorção, desidratação, propriedades térmicas e mecânicas como expansão, amolecimento, diagramas de fase, entre outros. Essas técnicas também podem ser utilizadas para estudo de diversos materiais como os orgânicos, inorgânicos, argilas, farmacêuticos, solos, metais, sabões, carvões, combustíveis, alimentos, petroquímicos, materiais de construção, polímeros, resíduos em geral (IONASHIRO *et al.*, 2014; VIANA, 2013; DWECK, 2015).

Os fatores que podem influenciar o aspecto da curva TG pertencem a dois grandes grupos: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno) e fatores ligados às características da amostra (tamanho de partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra). Muitos destes fatores continuam sendo estudados, porque se de um lado boa parte deles é constante para uma determinada termobalança (geometria do suporte de amostras, sensibilidade da balança), por outro lado muitos são variáveis e difíceis de serem controlados (tamanho de partículas, compactação, solubilidade na amostra dos gases liberados) (IONASHIRO *et al.*, 2014).

No presente trabalho utilizaram-se as técnicas TG e DTG na identificação e quantificação dos aditivos detergentes dispersantes na gasolina e, por isso, uma breve apresentação destas duas técnicas estão descritas no **Item 4.5.1**.

4.5.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A **Figura 5** apresenta uma configuração básica de um equipamento de análise térmica.

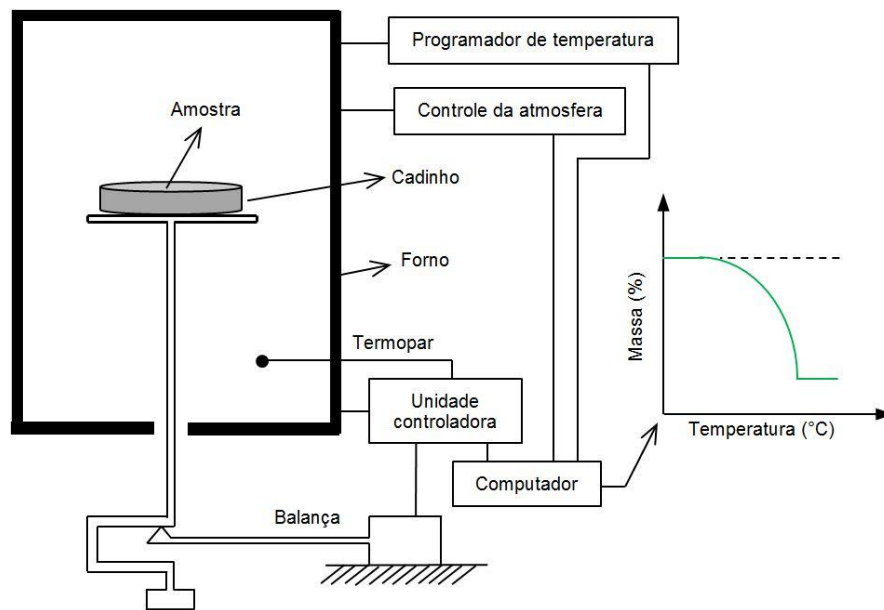


Figura 5. Configuração básica de um equipamento de análise térmica (VIANA, 2013).

Os componentes fundamentais dos equipamentos modernos de análise térmica são: balança, forno, suporte para a amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A balança é a parte mais importante para o sistema TG/DTG. Ela permite o registro contínuo da massa de amostra ainda presente. As balanças mais modernas possuem pequena influência da vibração, tem alta sensibilidade e pequena flutuação térmica (VIANA, 2013; DWECK, 2015).

Os fornos mais modernos são elétricos e operam em faixas específicas de temperatura que compreendem a faixa desde temperaturas ambientes a 2800°C. Os fornos projetados para faixas de temperatura muito altas normalmente tem desempenho insatisfatório quando utilizados a baixa temperatura como, por exemplo, 300°C. Na sua construção os fornos podem estar situados acima, abaixo e no mesmo nível da balança (VIANA, 2013).

O cadinho para suporte da amostra deve ser escolhido baseado na amostra que será utilizada e na temperatura máxima que ela irá ser submetida. Os materiais mais comuns utilizados em sua confecção são platina, alumina, quartzo e alumínio. (VIANA, 2013).

O programador de temperatura controla a razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) do forno. Como em análise térmica, em geral, emprega-se aquecimento a razão constante, o programador deve ser capaz de realizar uma programação linear (VIANA, 2013).

O controle de atmosfera permite modificar o gás que circunda a amostra, permitindo que se trabalhe com atmosferas estáticas ou dinâmicas em vazões específicas ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) determinadas pelo usuário (VIANA, 2013).

Os sistemas registradores utilizados atualmente são por meio de computadores os quais fazem aquisição e salvam os dados das análises. O registro é a curva TG, onde no eixo das ordenadas é apresentada a massa percentual (%) e no eixo das abcissas a temperatura ou tempo (VIANA, 2013).

A curva TG mostra apenas transformações com variação de massa, e permite obter dados que podem ser utilizados em análises quantitativas (VIANA, 2013).

NaDTG, a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo [$dm/dt=f(T \text{ ou } t)$]. São obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Esses picos auxiliam na identificação de cada etapa de perda de massa (IONASHIRO *et al.*, 2014; VIANA, 2013).

As curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e fim de cada transformação e o instante no qual a velocidade de reação é máxima. Os picos DTG permitem identificar as sucessões de reações às quais, muitas das vezes, não são facilmente visualizáveis pelas curvas TG. As áreas dos picos são exatamente correspondentes à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO *et al.*, 2014; VIANA, 2013; DWECK, 2015). A **Figura 6** apresenta um exemplo das curvas TG e DTG.

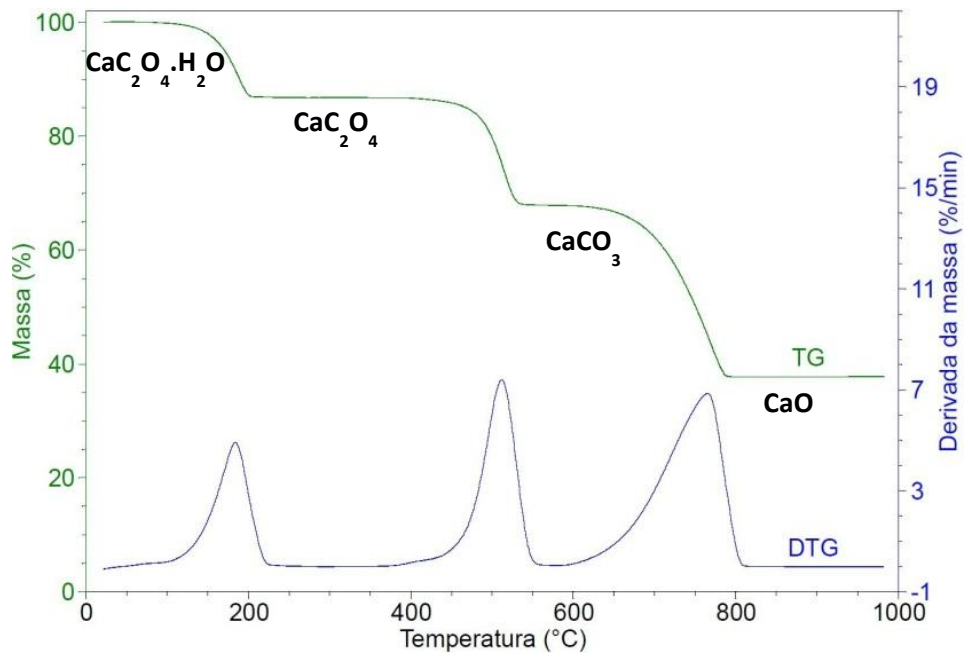


Figura 6. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do oxalato de cálcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) analisado em atmosfera de nitrogênio (VIANA, 2013).

Capítulo 5. Materiais e Métodos

Como descrito anteriormente, o trabalho propõe o desenvolvimento de duas metodologias analíticas. A primeira proposta (Método 1) é utilizar a termogravimetria para identificação do tipo de aditivo adicionado na gasolina para posterior quantificação por cromatografia de exclusão por tamanho com detector de índice de refração e a segunda proposta (Método 2) é utilizar somente a termogravimetria (TG e DTG) para determinar as concentrações de aditivos detergentes dispersantes presentes na gasolina, conforme se pode observar nos fluxogramas da **Figura 7**.

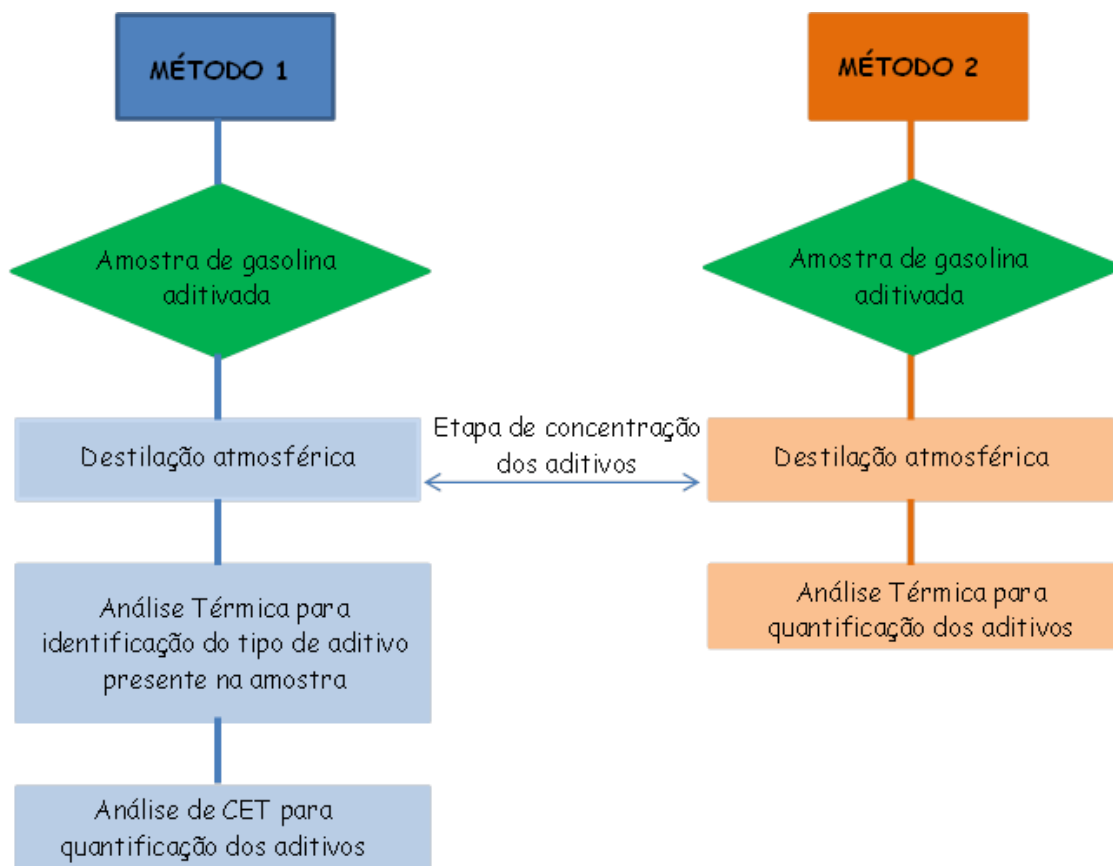


Figura 7. Fluxogramas dos métodos propostos 1 e 2 de quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina.

5.1 Método 1 - Quantificação dos aditivos por cromatografia

5.1.1 Preparação de amostras

Em função da indisponibilidade de materiais de referência comerciais de aditivos e gasolinas aditivadas, foram preparadas amostras de referência a partir de gasolina comum tipo C, fornecida pela Ipiranga Produtos de Petróleo LTDA, com quatro aditivos de composição desconhecida, decorrente do sigilo associado à sua comercialização, denominados G, T, W e Y, disponibilizados pela ANP, nas concentrações próximas de 60, 100, 200 e 400 mg.kg⁻¹ para preparação das curvas analíticas. Para as amostras de referência de 400 mg.kg⁻¹, pesou-se aproximadamente 0,4 g de cada aditivo para 1000 g de gasolina comum tipo C. Para a obtenção das concentrações inferiores, foram realizadas diluições a partir das amostras de 400 mg.kg⁻¹.

Para a avaliação do método proposto, foram analisadas amostras de referência, disponibilizadas pelo Centro de Pesquisas Tecnológicas (CPT), laboratório da ANP, denominadas W1, W2, X1, X2, D1 e D2 com concentrações conhecidas na faixa de 100 à 1000 mg.kg⁻¹.

Também foram analisadas amostras de gasolina de diferentes refinarias (REDUC/RJ, REPLAN/SP, REFAP/RS, REGAP/MG), todas fornecidas pelo Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC) dos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo.

5.1.2 Etapa de pré-concentração

A determinação da curva de destilação de gasolinas (ASTM D86/17) é mandatória e realizada rotineiramente no monitoramento da qualidade deste combustível para se avaliar as características de volatilidade do combustível, portanto, disponível em qualquer laboratório de análise de combustíveis. Os aditivos presentes nas gasolinas aditivadas deverão necessariamente permanecer no resíduo da destilação, em função de sua menor volatilidade devido ao seu maior peso molecular médio, polaridade e estabilidade térmica. Segundo *Silinet al.* (2012) e *Danilov* (2015), aditivos multifuncionais das últimas gerações têm de cumprir requisitos rigorosos; em particular, eles devem apresentar uma elevada estabilidade térmica

para permitir funcionamento eficaz do motor em temperaturas de 200 à 300 °C (SILIN *et al.*, 2012; DANILOV, 2015). De acordo com Linet *al.* (2002), os aditivos devem permanecer estáveis a cerca de 250 °C e apresentar uma decomposição limpa (sem resíduos) acima da temperatura de operação do motor, que é em torno de 300 °C (LIN *et al.*, 2002). O processo de pré-concentração dos aditivos pelo teste de destilação atmosférica (ASTM D86/17) leva ao aumento de sua concentração no resíduo, na medida em que o volume total é reduzido de 100 mL para cerca de 1 mL, facilitando a sua detecção, tanto na cromatografia quanto na análise térmica.

O ensaio ASTM D86/17 é realizado em equipamento manual ou automático, medindo-se 100 mL de amostra da gasolina com o auxílio de uma proveta graduada que é, então, vertida para um balão de destilação de vidro especial, que é submetido a aquecimento, sob condições controladas, para destilação. Com este aquecimento, os vapores do produto passam por um tubo condensador e são recuperados em uma proveta de vidro de 100 mL imersa em um banho de gelo. Usualmente, registram-se as temperaturas de ponto inicial de ebulição, dos 10%, 50%, 90% recuperados, do ponto final de ebulição e mede-se o volume do resíduo obtido ao final da destilação. Após esta operação as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas, que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão barométrica (ASTM D86, 2017).

Os destiladores automáticos utilizados foram da marca TANAKA, modelo AD-6 e o tetrahidrofurano (THF), grau PA da marca TEDIA, sem estabilizadores, foi utilizado para recuperar o resíduo de modo a se obter um volume final de 5 mL, correspondente a um aumento de 20 (vinte) vezes da concentração do aditivo originalmente presente na gasolina.

5.1.3 Estudo da estabilidade térmica dos aditivos

Verificou-se a estabilidade térmica dos aditivos presentes no resíduo da destilação da gasolina comparando as áreas obtidas na cromatografia de exclusão por tamanho do pico correspondente ao aditivo proveniente do resíduo da destilação, conforme a ASTM D86e do resíduo nos 8% residuais da destilação. Para obtenção dos 8% residuais da destilação foi necessário realizar o ensaio de destilação atmosférica, conforme descrito no Item 5.1.2 até que 90 mL do destilado sejam recolhidos na proveta. Interromper o aquecimento e aguardar até

que se complete o volume de 92 mL (92% em volume). O resíduo no balão deve representar então os 8% em volume de resíduo da destilação do produto original (ASTM D86/2016).

Como os aditivos ‘G e W’ e ‘T e Y’ apresentam similaridades (SANTOS *et al.*, 2017; SILVA, 2017), foi escolhido um aditivo de cada dupla para a avaliação da estabilidade térmica. Os resíduos obtidos na destilação foram provenientes de uma amostra de referência de gasolina contendo inicialmente 400 mg.kg⁻¹ do aditivo G e outra amostra de gasolina com o aditivo Y na mesma concentração.

5.1.4 Análise por cromatografia de exclusão por tamanho

De acordo com o método desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa todas as amostras pré-concentradas estudadas neste trabalho foram analisadas pela cromatografia de exclusão por tamanho (CET) no equipamento da ThermoScientific (Massachusetts, EUA), modelo Ultimate 3000, composto por uma bomba quaternária (DionexUltimate 3000), um detector por Índice de Refração modelo Shodex RI-101 e um injetor automático, modelo WPS-3000 com alça de amostragem (“loop”) de 250 µL. Foi utilizada uma coluna Phenomenex de 300 mm de comprimento por 7,8 mm de diâmetro interno, com fase Phenogel 50 (GPC) de 5µm de tamanho de partícula, 50 Å de diâmetro de poro e faixa de peso molecular de 100 até 3000 (segundo o catálogo do fabricante). A fase móvel foi composta por tetraidrofurano (THF) grau PA da marca Tedia previamente filtrado. O tempo total de análise foi de 14 minutos, realizada à temperatura de 40°C (temperatura do forno de coluna) com vazão constante de 1 mL.min⁻¹ e volume de injeção de 200 µL. As amostras foram injetadas em duplicata ou triplicata. Os cromatogramas foram analisados no software Chromeleon versão 6.80 SR11 (EUA) com integração manual no modo “*drop perpendicular*” (SANTOS, 2012; SANTOS & D’AVILA, 2012).

5.1.5 Análise térmica para caracterização do tipo de aditivo adicionado à gasolina

Os resíduos obtidos na destilação atmosférica (ASTM D86) das amostras de gasolina foram analisados por termogravimetria(TG) e termogravimetriaderivada (DTG) para caracterização do tipo de aditivo utilizado, para que seja possível o cálculo de suas respectivas concentrações pela análise por CET. O equipamento utilizado foi o da TA Instruments,

modelo Q600. Usou-se amostras com massas da ordem de 7 mg, colocadas em cadinhos de alumínio selados (Tzero), fornecidos pela TA Instruments, com micro furos a laser, para permitir melhor separação de temperaturas de volatilização e/ou pirólise de seus componentes durante as análises (DWECK, 2015; IONASHIRO *et al.*, 2014).

Quando esses tipos de cadinhos e tampas são usados, à medida que a temperatura aumenta, o espaço acima da amostra líquida é progressivamente saturado pelos gases dos componentes mais voláteis, que são liberados apenas para o ambiente externo quando sua pressão de vapor é praticamente igual à pressão atmosférica (101.325 Pa), causando uma perda de massa correspondente, que pode ser medida por TG. Quanto menor o diâmetro do furo, mais próximo da pressão atmosférica, a pressão de vapor do gás acumulado deve sair do interior do cadinho e melhorar a separação dos diferentes gases liberados por volatilização ou decomposição (pirólise) dos componentes de uma amostra (DWECK, 2015).

Para todas as análises, a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente à 600 °C e a vazão do nitrogênio (99,999%), como gás de purga, foi de 100 mL.min⁻¹. As curvas TG e DTG foram obtidas, subtraídas do branco e analisadas usando o software de processamento de dados da TA Analytics Universal Analysis. As análises em branco foram realizadas utilizando os mesmos tipos de cadinhos das amostras, porém vazios.

5.2 Método 2 - Quantificação dos aditivos somente por Termogravimetria

5.2.1 Preparação de amostras

Foram preparadas amostras de verificação de gasolina comum do tipo C, fornecida pelo PMQC, com um aditivo de composição desconhecida, decorrente do sigilo associado à sua comercialização, denominado A, disponibilizado por um fabricante de aditivos, nas concentrações próximas de 100, 150, 200, 500, 1000, 2500 e 5000 mg.kg⁻¹. A **Tabela 3** apresenta as massas obtidas do aditivo A e da gasolina comum do tipo C, como também as concentrações reais para cada amostra de verificação. A balança de precisão utilizada foi da Marca Bel Engineering, modelo MARK 2200, com precisão de 0,01g e a balança Sartorius, modelo CP225D, com precisão de 0,0001g.

Tabela 3. Dados do preparo das amostras de verificação com aditivo A

Concentração nominal (mg.kg ⁻¹)	Massa do aditivo (g)	Massa da gasolina (g)	Concentração real (mg.kg ⁻¹)
100	0,0300	300,18	99,94
150	0,0295	187,55	157,30
200	0,0428	187,54	228,21
500	0,1500	299,91	500,15
1000	0,3000	300,08	999,73
2500	0,7500	300,01	2499,92
5000	1,5000	299,99	5000,17

Também foram analisadas amostras de gasolina com e sem aditivo de diferentes refinarias (REDUC/RJ, REGAP/MG, REPLAN/SP e REFAP/RS), todas fornecidas pelo Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC) dos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. A **Tabela 4** apresenta as concentrações reais de cada amostra de verificação e a sua origem, como também as massas do aditivo A e da gasolina para cada amostra de verificação.

Tabela 4. Dados do preparo das amostras de verificação com gasolinas de diferentes origens.

Amostra	Massa do aditivo (g)	Massa da gasolina (g)	Concentração real (mg.kg ⁻¹)
REDUC 1000_3	0,2173	187,5450	1158,66
REGAP 1000_3	0,2029	186,3100	1089,04
REPLAN 1000_3	0,2085	185,9150	1121,48
REFAP 1000_3	0,2038	186,0200	1095,58

5.2.2 Etapa de pré-concentração

A etapa de pré-concentração do método 2 também foi realizada segundo o ensaio de destilação atmosférica (ASTM D86/17), conforme descrito no item 5.1.2. A principal

diferença foi medir a massa da gasolina antes da destilação e a massa do resíduo no final da destilação para obter a taxa de concentração do aditivo presente na amostra de gasolina.

Os destiladores automáticos utilizados foram da marca TANAKA, modelo AD-6 e a balanças utilizadas foram da marca Sartorius, modelo CP225D, com precisão de 0,0001g e da Marca Bel Engineering, modelo MARK 2200, com precisão de 0,01g.

5.2.3 Análise térmica para quantificação dos aditivos detergentes dispersantes na gasolina

Os resíduos obtidos na destilação atmosférica (ASTM D86/17) das amostras de referência foram analisados por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para quantificação dos aditivos na gasolina. O equipamento utilizado foi o da TA Instruments, modelo Q600. Usou-se amostras com massas da ordem de 7 mg, colocadas em cadinhos de alumínio selados (Tzero), com micro furos a laser, para permitir melhor separação de temperaturas de volatilização e/ou pirólise de seus componentes durante as análises. Estas foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com vazão de 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio 99,999% como gás de purga (DWECK, 2015; IONASHIRO *et al.*, 2014). As curvas TG e DTG foram obtidas e analisadas usando o software de processamento de dados da TA Analytics Universal Analysis.

A diferença das massas residuais medidas nas curvas TG entre os limites dos picos DTG corresponde à massa total perdida durante a ocorrência. A partir da taxa de concentração do aditivo obtida na destilação atmosférica e da perda de massa referente aos seus princípios ativos encontrados na TG, foi possível quantificar os aditivos detergentes dispersantes presentes na gasolina.

A **Equação 1** foi utilizada para calcular a concentração de aditivo presente na amostra de gasolina.

$$C_{ad} = \left(\frac{\left(\frac{Pm}{T_{PA}} * 100 \right)}{T_x} \right) * 10000 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, C_{ad} a concentração de aditivo presente na gasolina, em mg.kg⁻¹;

P_{ma} perda de massa correspondente ao PA observado na TG do resíduo de destilação, em %;

T_{PA} o teor de princípio ativo presente no pacote de aditivo, em %;

T_x taxa de concentração do aditivo obtida na destilação atmosférica

5.3 Validação de métodos de ensaios químicos

A validação de métodos é o processo que comprova, por meio de uma evidência objetiva, que um dado método analítico, quando corretamente aplicado, produz resultados adequados ao seu propósito, isto é, atende aos requisitos ou exigências desejadas para uma aplicação ou uso específico (LOPES, 2008). Para isso, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos, devendo toda validação de método quantitativo contemplar demonstrações de exatidão, precisão e limites de detecção e de quantificação (REGO, 2013).

A lista dos parâmetros para validação é a seguinte: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade (faixa de trabalho e faixa linear de trabalho), seletividade/especificidade, exatidão, precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade), sensibilidade, robustez e incerteza de medição. A partir disso, um método pode ser validado total ou parcialmente, conforme atenda a todos ou apenas alguns destes parâmetros (LOPES, 2008; REGO, 2013).

Neste trabalho foi realizada a validação parcial do método 2 e os parâmetros estudados foram: faixa linear de trabalho; seletividade; exatidão e precisão (repetibilidade).

5.3.1 Linearidade

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico, denominado variável dependente y_i , é linearmente proporcional à sua concentração (quantidade) de analito, denominada variável independente x_i , e a equação matemática que descreve esta dependência é conhecida como curva analítica (RIBEIRO *et al.*, 2008). Ela pode ser calculada pela regressão da reta, que relaciona os resultados dos ensaios com a concentração, de forma tal que melhor represente um determinado conjunto de pontos. O método mais usado para

determinar esta reta é o dos mínimos quadrados. Um modo de apresentar os resultados é por meio de um diagrama de dispersão, isto é, um gráfico em que cada observação representa um ponto e pode ser facilmente projetado e ajustado com o auxílio do Excel, gerando a linha de tendência linear, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2). Quanto mais próximo de 1 for o R^2 , mais próximo de uma reta estarão os resultados da dispersão. Usualmente, a faixa linear de trabalho, na qual o coeficiente angular da reta pode ser considerado constante, possui valor de R^2 superior a 0,99 (LOPES, 2008).

5.3.2 Seletividade

Uma amostra, de maneira geral, consiste dos analitos a serem medidos, da matriz, e de outros componentes que podem ter algum efeito na medição, mas que não se quer quantificar. Assim, a especificidade e a seletividade estão relacionadas ao evento da detecção (REGO, 2013).

Os experimentos para avaliação da seletividade descritos na literatura sobre a validação de métodos analíticos envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes (INMETRO, 2016).

Para a validação, um método pode ser considerado específico ou seletivo. O método é específico quando produz resposta para apenas um analito ou seletivo se responde para vários analitos, podendo inclusive distinguir a resposta de um determinado analito em relação à dos demais (REGO, 2013).

A fim de se verificar a seletividade do método 2 na quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina, uma vez que não existe material de referência certificado (MRC) para essa determinação, foram realizadas análises térmicas de quatro resíduos de destilação de gasolina de diferentes origens, refinarias REDUC, REFAP, REGAP e REPLAN, com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A e avaliado o erro relativo obtido em cada uma delas, conforme demonstrado na **Equação 2**.

5.3.3 Exatidão

A exatidão é o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando. Ela não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita mais exata quando fornece um erro de medição menor (INMETRO, 2012).

Podem ser utilizados diversos modos de comparações por meio de indicadores, entre os quais: erro relativo, índice z-score e erro normalizado (LOPES, 2008).

Neste trabalho, foram empregados o erro relativo e o índice z-score para a avaliação da exatidão.

5.3.3.1 Erro relativo

Para a avaliação da exatidão das amostras de verificação, foi utilizado o erro relativo (E_{rel}). Ele pode ser calculado pela **Equação 2** (LOPES, 2008).

$$E_{rel} = \left| \frac{x_{lab} - x_v}{x_v} \right| * 100 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo, E_{rel} o erro relativo (%);

x_{lab} o valor único obtido experimentalmente ou média aritmética dos resultados do laboratório;

x_v o valor aceito como verdadeiro.

Deve-se, então, comparar o E_{rel} com o erro máximo admissível pelo laboratório (LOPES, 2008).

5.3.3.2 Índice z-score

É possível identificar a posição relativa de qualquer valor em termos da média e do desvio padrão de um grupo de valores, subtraindo-se a média e dividindo-se a diferença pelo desvio padrão. Esse procedimento padroniza os valores e tem a propriedade de tornar comparáveis grupos com médias ou desvio padrão diferentes. O índice z-score (**Equação 3**)

mede o desvio de determinado valor em relação à média, em unidades de desvio-padrão (LOPES, 2008).

$$z = \left| \frac{x_{lab} - x_v}{s} \right| \text{Equação 3}$$

Sendo, z o índice z-score;

x_{lab} o valor único obtido experimentalmente ou média aritmética dos resultados do laboratório;

x_v o valor aceito como verdadeiro.

s o desvio padrão

5.3.4 Repetibilidade

A precisão é o grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas (INMETRO, 2012).

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), a repetibilidade de medição é a precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema (instrumento) de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (INMETRO, 2012). O objetivo deste parâmetro é decidir se existe diferença entre resultados de análise de uma amostra, determinados sob essas condições (LOPES, 2008; INMETRO, 2016).

O limite r de repetibilidade pode ser calculado pela **Equação 4**, para um nível de significância de 95% (REGO, 2013; INMETRO, 2016):

$$r = 2,8 * s_r \text{Equação 4}$$

Sendo, r o limite de repetibilidade;

s_r o desvio-padrão de repetibilidade, isto é, o desvio-padrão dos resultados para cada concentração.

Se a amplitude total das medições (diferença entre o maior e o menor valor obtido) for menor que o limite de repetibilidade, então, o método pode ser considerado validado com respeito a esse parâmetro (LOPES, 2008; INMETRO, 2016).

5.3.5 Comparação entre métodos

Segundo a Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos do INMETRO, o teste t de Student pode ser utilizado para comparação entre métodos. Consiste na comparação dos resultados obtidos utilizando um método a ser validado com os resultados conseguidos por meio de um método de referência já validado, no qual o objetivo é estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, avaliar a exatidão do método em processo de validação com o de referência (INMETRO, 2016). Tendo em vista não haver nenhum método de referência definido pela ANP para a quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina, foi utilizado o teste estatístico de hipótese para avaliar se os dois métodos propostos neste trabalho são equivalentes.

No teste de hipótese, primeiramente aplica-se o Teste F para avaliar se as variâncias são estatisticamente iguais ou diferentes. O teste t (Student) é utilizado em seguida para verificar se as médias dos resultados de dois métodos podem ser consideradas estatisticamente iguais (INMETRO, 2016). Consulta-se a tabela de t, para encontrar o valor de t tabelado e compara-se com o valor de t calculado. Se o valor de t calculado for menor que o valor de t tabelado ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$), em módulo, é possível afirmar, com 95% de confiança, que os métodos podem ser considerados equivalentes (LOPES, 2008; INMETRO, 2016).

5.3.6 Teste de discrepância de valor extremo (Teste de Grubbs)

O teste de Grubbs é um dos critérios utilizados para definir se um valor pode ser considerado disperso ou não em relação aos demais do conjunto (INMETRO, 2008). No teste de Grubbs, usamos a seguinte **Equação 5**:

$$G' = \left| \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right| * 100 \text{Equação 5}$$

Sendo, x_i uma observação da amostra (x_1, x_2, \dots, x_n)

\bar{x} a média amostral;

s o desvio-padrão amostral

Capítulo 6 Resultados e Discussões

6.1 Método 1 - Quantificação dos aditivos por cromatografia

6.1.1 Resultado da análise por cromatografia de exclusão por tamanho (CET)

Todos os resíduos de destilação das amostras (padrão, de verificação e/ou comerciais) de gasolina analisados por CET apresentaram o mesmo perfil cromatográfico, conforme pode ser observado na **Figura 8**. Observa-se que o aditivo é eluído no tempo de retenção (t_R) de aproximadamente 6 minutos, diferentemente dos constituintes da gasolina, que são eluídos a partir de 7 min. Os quatro aditivos fornecidos pela ANP, T, Y, W e G, são detectados na mesma região de eluição, conforme cromatograma mostrado na **Figura 8**, permitindo a integração de sua área. Observa-se, também, o cromatograma do resíduo de gasolina não aditivada (branco), ilustrando a ausência de aditivos. Além disso, foi possível perceber similaridades do perfil do pico dos aditivos “T e Y” e “W e G” ao observar a região de eluição dos mesmos (ver a sobreposição de picos em destaque).

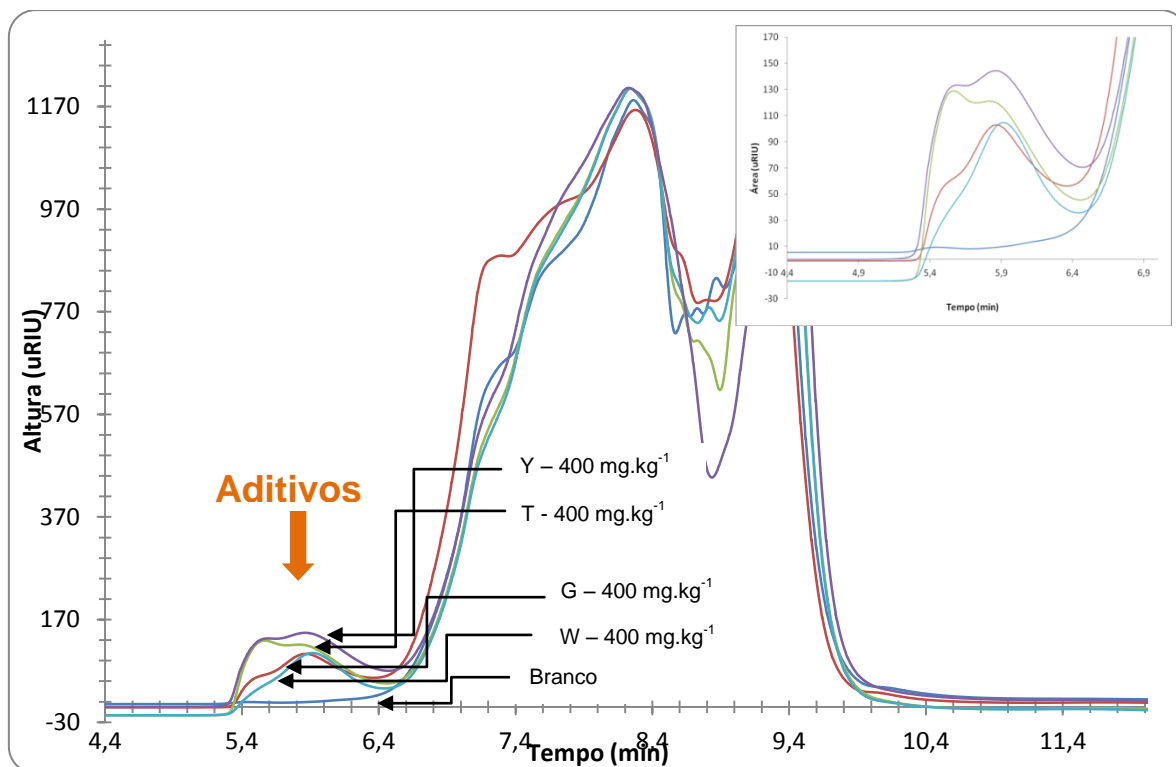


Figura 8. Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de destilação de gasolinas contendo originalmente 400 mg.kg^{-1} dos aditivos T,Y,W e G e do resíduo de destilação de gasolina sem aditivo (branco).

6.1.2 Estudo da estabilidade térmica dos aditivos

Como o ponto final de ebulição (PFE) da gasolina obtida na destilação atmosférica, conforme o método ASTM D86, pode chegar até 215°C , foi verificado se a quantidade de aditivos presentes no resíduo da destilação é a mesma quando comparada com o resíduo nos 8% residuais da destilação, conforme descrito no item 5.1.3.

As **Figuras 9 e 10** apresentam os cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de gasolina contendo, inicialmente, 400 mg.kg^{-1} dos aditivos Y e G, obtidos na destilação completa e nos 8% residuais da destilação, conforme método ASTM D86/16. O PFE obtido na destilação completa foi na ordem de 200°C e a temperatura da destilação nos 8% residuais da destilação foi de aproximadamente 170°C . Observou-se que as áreas correspondentes aos aditivos ($t_R \approx 6 \text{ min}$) obtidas tanto do resíduo da destilação completa ($38,508 \mu\text{RIU}$ para a amostra com aditivo G e $87,766 \mu\text{RIU}$ para a amostra com

aditivo Y) quanto nos 8% residuais da destilação(37,136 μ RIU para a amostra com aditivo G e 80,707 μ RIU para a amostra com aditivo Y)são idênticas, mostrando que não há degradação do aditivo quando a destilação completa é realizada na etapa de pré-concentração. Neste sentido, foi possível confirmar neste teste a elevada estabilidade térmica dos aditivos utilizados, conforme já apresentado porLinet *al.* (2002),Silinet *al.* (2012) e Danilov (2015).

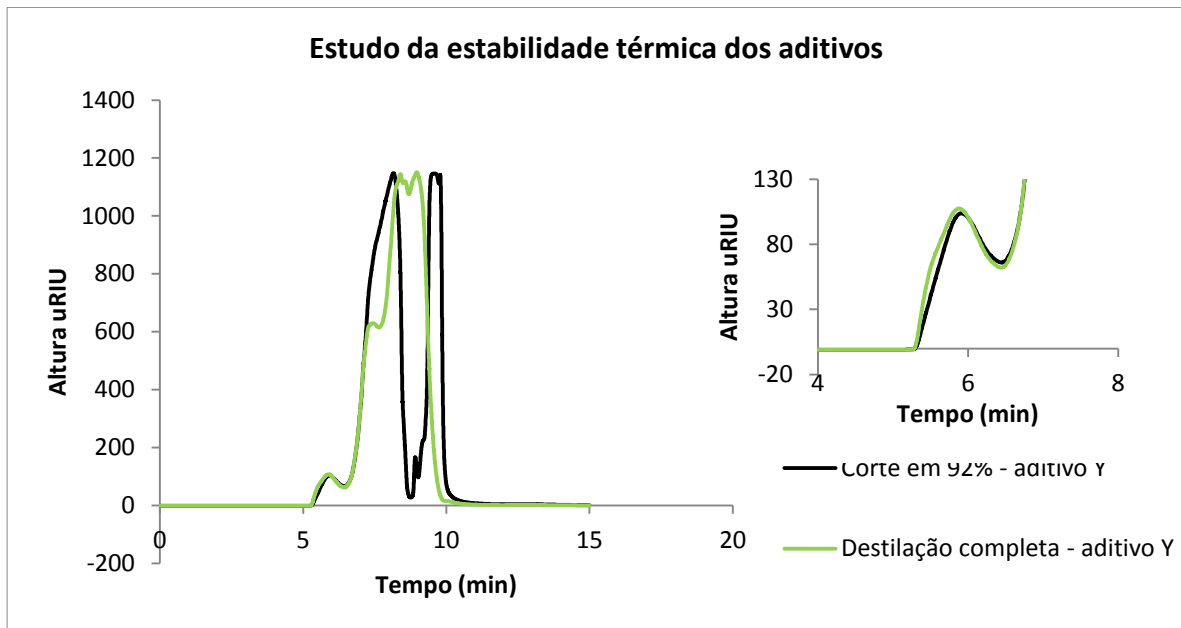


Figura 9. Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de gasolina contendo o aditivo Y, obtidos na destilação completa e nos 8% residuais da destilação (ASTM D86/16).

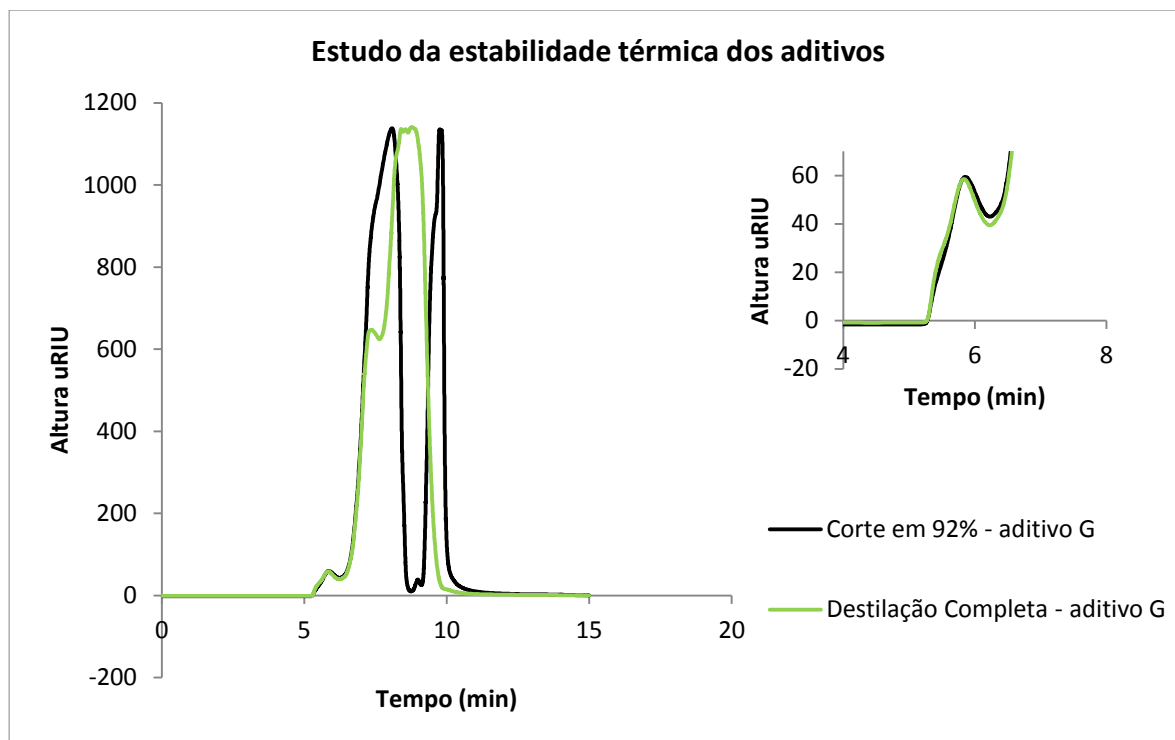


Figura 10. Sobreposição dos cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos de gasolina contendo o aditivo G, obtidos na destilação completa e nos 8% residuais da destilação (ASTM D86/16).

Evidência adicional da estabilidade térmica dos aditivos detergentes dispersantes testados quando submetidos ao processo de pré-concentração através da destilação ASTM D86, podem ser encontradas nos resultados obtidos com as amostras de referência e de verificação (**Item 6.1.5**).

6.1.3 Construção da curva analítica

Na **Tabela 5** são apresentadas as concentrações das amostras de referência de gasolinas aditivadas preparadas para construção das curvas analíticas com cada aditivo fornecido pela ANP e as concentrações correspondentes a um enriquecimento de 20 vezes da concentração do aditivo presente na gasolina. Este enriquecimento foi obtido pela etapa da destilação, já que são utilizados 100 mL de gasolina cujo resíduo resultante foi recuperado

com até 5 mL com THF. As amostras de concentração enriquecida foram submetidas à análise de CET.

Tabela 5. Concentrações das amostras padrão de gasolinas aditivadas com os aditivos T, Y, W e G, para confecção das curvas analíticas

Aditivo T		Aditivo Y		Aditivo W		Aditivo G	
Cg (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cg (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cg (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)
61,3	1225,2	59,9	1198,8	62,4	1247,3	61,9	1237,9
102,1	2042,0	99,9	1998,0	103,9	2078,8	103,2	2063,2
204,2	4084,0	199,8	3996,0	207,9	4157,7	206,3	4126,3
408,4	8168,0	399,6	7992,0	415,8	8315,3	412,6	8252,6

Cg = Concentração do aditivo na gasolina

Cr = Concentração do aditivo no resíduo da destilação

Na **Figura 11** é apresentada a sobreposição de picos do aditivo G nas amostras padrão pré-concentradas de gasolina nas concentrações 60, 100, 200 e 400 mg.kg⁻¹, em valores nominais. Observa-se um crescimento do pico e conseqüentemente da sua área de acordo com o aumento da concentração de aditivo presente, o que torna este método potencialmente adequado para a quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas. O mesmo comportamento foi observado com os outros aditivos, no qual pode ser encontrado nos cromatogramas apresentados no **Apêndice E**.

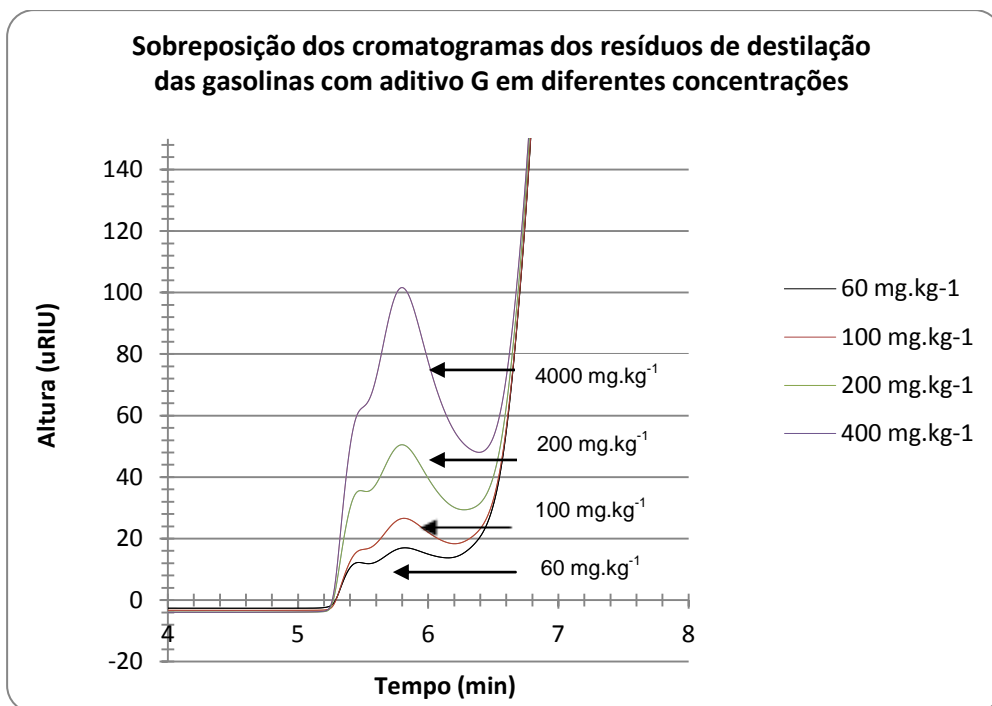


Figura 11. Cromatogramas obtidos da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) dos resíduos da destilação ASTM D86 das amostras de gasolina contendo originalmente, aproximadamente, 60, 100, 200 e 400 mg.kg⁻¹ do aditivo G.

Para a realização das curvas analíticas, os resíduos de destilação das amostras de referência de concentrações crescentes de aditivo em gasolina descritas na **Tabela 5** foram submetidos ao método CET, em quadruplicadas, sendo os resultados das integrações das áreas obtidas dos picos de aditivo dados em $\mu\text{RIU}\cdot\text{min}$. Assim, para a obtenção de cada curva analítica, plotou-se um gráfico de dispersão no Excel, de eixos concentração (x) de aditivo (mg.kg⁻¹) versus área (y) do pico de aditivo ($\mu\text{RIU}\cdot\text{min}$).

Conforme pode ser verificado na **Figura 12**, as curvas analíticas obtidas nas amostras de gasolinas pré-concentradas contendo os aditivos T e Y e W e G, respectivamente, mostraram-se semelhantes entre si. Diante disto, a **Figura 13** apresenta as curvas analíticas para a análise quantitativa dos aditivos na gasolina. A curva analítica 1 que refere-se aos resíduos de destilação das amostras de gasolina com os aditivo T e/ou Y, e a curva 2 que refere-se aos resíduos de destilação das amostras de gasolina com os aditivos W e/ou G. A curva analítica 1 é descrita pela equação $y_1 = 0,0142 x + 0,2251$ com coeficiente de determinação de $R^2=0,9984$ e a curva analítica 2 pela equação $y_2 = 0,0096 x - 0,046$ com coeficiente de determinação de $R^2=0,9912$.

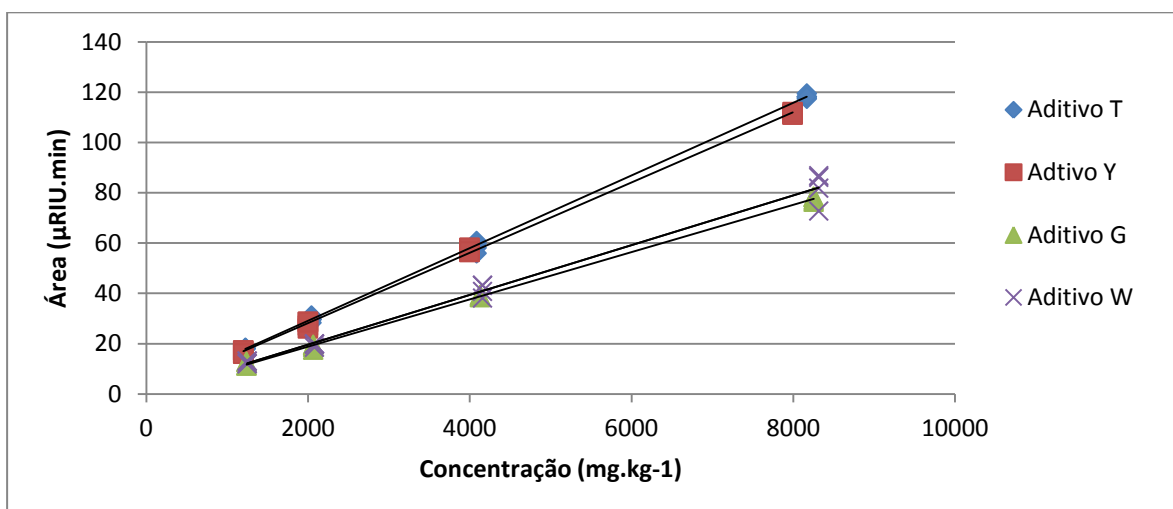


Figura 12. Curvas analíticas dos aditivos T, Y, W e G nas amostras enriquecidas (após destilação).

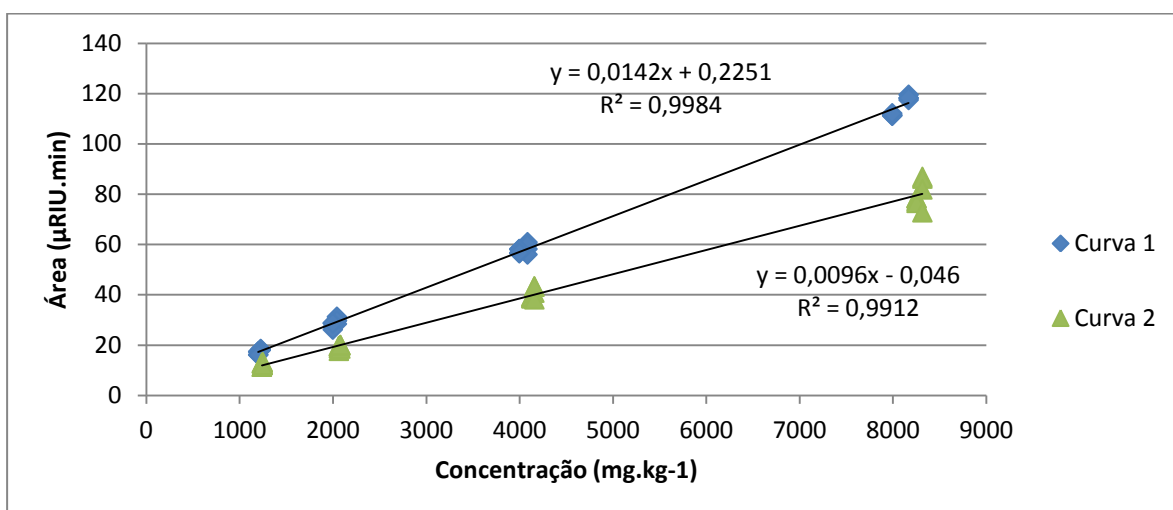


Figura 13. Curvas analíticas para os aditivos T e/ou Y (curva 1), W e/ou G (curva2) nas amostras enriquecidas (após destilação).

Os resultados completos das regressões das retas realizadas com a ferramenta Análise de Dados do Excel, obtendo-se a variação de seus coeficientes linear e angular aplicáveis, com 95% de confiança, encontram-se no **Apêndice F**.

Uma vez que o método se mostrou linear, conforme conceito abordado no **Item 5.3.2**, pela análise dos coeficientes de determinação, as curvas analíticas obtidas foram utilizadas para a quantificação das concentrações de aditivos detergentes dispersantes determinadas pela

CET, nas amostras comerciais, nas amostras de verificação e nas amostras de referência, e para a validação do método proposto, dando sequência neste trabalho.

6.1.4 Identificação do tipo de aditivo presente na gasolina

A questão crucial no desenvolvimento de método analítico visando determinar a concentração de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas comerciais por CET é que o analista não teria conhecimento da natureza do aditivo presente, tendo, portanto necessidade de identificá-lo previamente para que seja possível sua quantificação a partir das respectivas curvas analíticas.

A análise térmica mostrou-se uma alternativa simples e eficaz para a caracterização do tipo de aditivo adicionado à gasolina. Os primeiros resultados foram satisfatórios na caracterização dos aditivos T, Y, W e G utilizando a termogravimetria, a termogravimetria derivada e a calorimetria exploratória diferencial (SANTOS *et al.*, 2016).

São apresentadas na **Figura 14** as curvas DTG dos resíduos de destilação das gasolinas com concentração inicial de cerca de 400 mg.kg^{-1} dos aditivos T, Y, W e G e de um resíduo sem aditivos para comparação.

Inicialmente observa-se que a curva DTG para o resíduo de destilação da gasolina sem aditivos (em azul) não apresentou nenhum pico na faixa de temperatura entre 350 à 450°C , confirmando a ausência de aditivos. Observam-se semelhanças no comportamento térmico entre os aditivos “G e W” (curvas preta e rosa, respectivamente), já que os seus correspondentes picos da etapa de perda de massa no DTG iniciam-se e terminam, praticamente, nas mesmas temperaturas, além das temperaturas dos seus máximos serem semelhantes ($425 - 426^\circ\text{C}$). Observam-se também semelhanças no comportamento térmico entre os aditivos “T e Y” (curvas vermelha e verde, respectivamente), com idênticas temperaturas de seus máximos (432°C), mas que diferem nitidamente dos aditivos “G e W”. Essas mesmas semelhanças entre os aditivos “W e G”, e suas diferenças em relação ao aditivo “T” também foram encontradas nas suas respectivas curvas analíticas obtidas por CET nos estudos iniciais sobre quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas pelo nosso grupo de pesquisa (SANTOS, 2012; SANTOS & D’AVILA, 2012). Além desses dois trabalhos, Silva (2017) mostrou que os aditivos “G e W” apresentam majoritariamente duas séries homólogas enquanto que o aditivo T apenas uma. O aditivo G apresenta uma série que

vai de 418 a aproximadamente 1259 Da e outra que vai de 1225 a 1981 Da. A diferença de massas entre os sinais na primeira série é de 56 Da, enquanto que na segunda de 58 Da. O aditivo T possui uma série que varia de 376 a 1386 Da e a diferença de massas desta série é de 56 Da. Finalmente, o aditivo W possui uma série que vai de 368 a 1097 Da e outra de 1089 a 1961 Da. A primeira série possui diferença de massas de 56 Da e a segunda de 58 Da (SILVA, 2017).

Pimentel *et al.* (2015), por espectroscopia de infravermelho próximo com utilização de modelo de mínimos quadrados parciais (PLS), também observaram as mesmas semelhanças e diferenças entre os aditivos “G e W” e “T e Y” (PIMENTEL *et al.*, 2015).

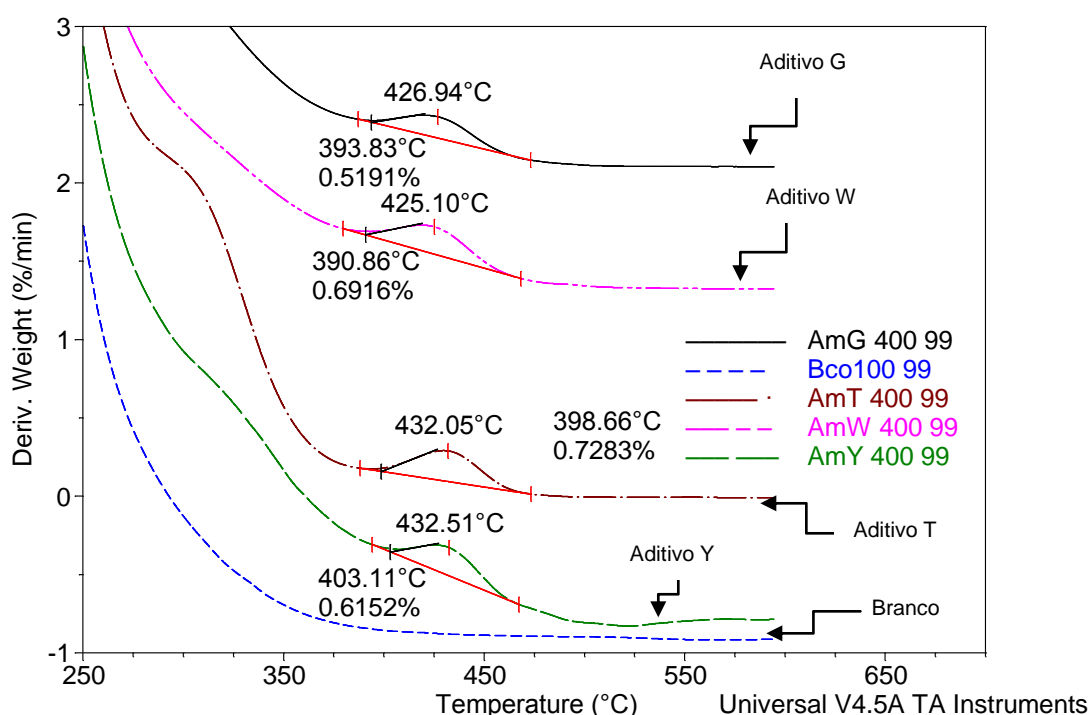


Figura 14. Curvas DTG dos resíduos de destilação das gasolinas sem aditivo e com, cerca de 400 mg.kg⁻¹ (concentração inicial) dos aditivos T, Y, W e G, utilizando cadinhos com tampas e furos idênticos feitos a laser em cadinhos Tzero.

Diante disto, a análise térmica com DTG demonstrou ser uma ferramenta adequada para a identificação prévia do tipo de aditivo adicionado à gasolina, permitindo sua quantificação exata pela cromatografia de exclusão por tamanho, visto que será possível escolher a curva analítica apropriada para cada amostra analisada.

6.1.5 Quantificação das amostras de referência

Na **Tabela 6** são apresentados os resultados finais de concentração de aditivos obtidos por CET nas cinco amostras de referência fornecidas pelo CPT/ANP. Os cromatogramas obtidos da análise de CET destas amostras podem ser encontrados no **Apêndice G**. A amostra de referência W1 não foi analisada, pois durante a manipulação da amostra, ela foi perdida. Segundo o CPT/ANP, as amostras W1 e W2 são correspondentes ao aditivo W e as amostras X1, X2, D1 e D2 se assemelham ao aditivo G, mas não são equivalentes. Neste sentido, a quantificação dessas amostras foi realizada utilizando a Curva 2 (**Figura 13**). Após a obtenção da concentração de aditivos nas amostras enriquecidas (resíduo de destilação) pelas curvas analíticas, os resultados foram divididos pelo taxa de concentração ($T_x = 20$) para obtenção do resultado final.

Observa-se na **Tabela 6** que o maior desvio padrão obtido nas três determinações foi de $14,7\text{mg.kg}^{-1}$, referente à amostra D2. Acredita-se que esse alto desvio seja referente à amostra, pois em outro dia, foi realizada novamente a análise de CET nesta amostra e os resultados obtidos também foram dispersos. Nas outras quatro amostras o desvio padrão encontrado variou de 0,4 a $2,4\text{mg.kg}^{-1}$. Os resultados médios obtidos por CET são muito próximos aos valores nominais de cada amostra. O erro relativo variou de 3,9 a 18,0%. Não foi possível realizar a análise térmica dessas amostras pela quantidade insuficiente disponibilizada.

Santos *et al.* (2017) apresentaram os resultados finais de concentração de aditivos obtidos por CET em quatro amostras de verificação analisadas. Os resultados das amostras de verificação V1 e V2 foram obtidos utilizando a Curva 2, uma vez que os resultados de análise térmica indicaram que os aditivos presentes nessas amostras eram W ou G. Já os resultados das amostras de verificação V3 e V4 foram obtidos utilizando a Curva 1, uma vez que os resultados de análise térmica mostraram que os aditivos presentes nessas amostras de gasolina eram T ou Y. Os resultados médios apresentados na **Tabela 7** são muito próximos aos valores nominais de cada amostra de verificação indicando que o método proposto é bastante promissor para ser utilizado na identificação e quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina nos laboratórios de controle de qualidade de combustíveis. Observa-se ainda na **Tabela 7** que os erros relativos obtidos nas quatro amostras de verificação foram

menores que 8,5 % e que o desvio padrão é maior quando considera a duplicata da etapa de pré-concentração dos aditivos. Isso é esperado, uma vez que a destilação é uma das fontes de incerteza do método proposto (SANTOS *et al.*, 2017).

Tabela 6.Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de referência fornecidas pelo CPT/ANP por CET (Método 1)

Amostra	Valor de Referência (mg.kg ⁻¹)	PFE (°C)	Curva	Área 1 (μRIU.min)	Área 2 (μRIU.min)	Área 3 (μRIU.min)	1ª determinação (mg.kg ⁻¹)	2ª determinação (mg.kg ⁻¹)	3ª determinação (mg.kg ⁻¹)	Média (mg.kg ⁻¹)	Desvio Padrão (mg.kg ⁻¹)	Erro relativo (%)
W2	1708,8	199,7	2	292,2893	292,9058	293,2553	1522,6	1525,8	1527,6	1525,3	2,5	10,7
X1	128,5	195,8	2	21,0670	21,8307	21,9049	110,0	113,9	114,3	112,7	2,4	12,3
X2	195,9	198,7	2	36,0725	36,0547	36,1782	188,1	188,0	188,7	188,3	0,4	3,9
D1	113,5	194,3	2	25,1538	25,9078	25,9735	131,2	135,2	135,5	134,0	2,4	18,0
D2	268,5	195,1	2	56,0357	50,9092	55,4894	292,1	265,4	289,2	282,2	14,7	5,1

Tabela 7.Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação preparadas no laboratório, conforme apresentado por Santos *et al.*, 2017 por CET (Método 1)

Amostra	Valor nominal de aditivo (mg.kg ⁻¹)	T _{máx} (°C)	Concentração do aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹)						
			1ª Determinação (mg.kg ⁻¹)	2ª Determinação (mg.kg ⁻¹)	3ª Determinação (mg.kg ⁻¹)	4ª Determinação (mg.kg ⁻¹)	Média (mg.kg ⁻¹)	Desvio Padrão (mg.kg ⁻¹)	Erro relativo (%)
V1	150	426,13	150,8	153,7	140,9	145,5	147,7	5,7	1,5
V2	300	426,01	331,6	333,5	324,0	311,9	325,2	9,8	8,4
V3	150	428,33	143,3	143,7	131,1	133,8	138,0	6,5	8,0
V4	300	430,30	299,8	301,1	305,6	304,6	302,8	2,8	0,9

T_{máx} = Temperatura máximo do pico correspondente ao PA obtido na curva DTG; Desvio Padrão = Desvio Padrão obtido de todas as determinações.

6.1.6 Quantificação das amostras comerciais

Na **Tabela 8** são apresentados os resultados em duplicata ou triplicata da concentração de aditivos detergentes dispersantes nas quinze amostras comerciais de gasolina aditivada coletadas nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo de setembro/2017 a março/2018. Os cromatogramas obtidos da análise de CET destas amostras podem ser encontrados no **Apêndice H**.

As amostras 175618 e 177640 não apresentaram nenhum pico na região do PA (princípio ativo) na curva DTG e, por isso, a quantificação por CET ficou comprometida. O valor $<20 \text{ mg.kg}^{-1}$ registrado na **Tabela 7** foi obtido pela curva 2 por ser maior do que o resultado obtido pela curva 1.

Foi observado na **Tabela 8**, que todos os resultados de $T_{\text{máx}}$ obtidos na DTG para as amostras comerciais de gasolina aditivada da distribuidora Raízen indicaram ter os aditivos “G” ou “W” e, por isso, a sua quantificação por CET foi realizada pela curva 2. Além disso, os resultados obtidos da CET indicaram conter uma concentração de aditivos maior que 1000 mg.kg^{-1} presentes nestas amostras. Silva (2017) mostrou que a concentração do aditivo “W” são maiores que as concentrações do aditivo “T” nas amostras de gasolina coletadas em postos de combustíveis do Estado de São Paulo.

Embora não tenha a informação da origem da gasolina aditivada da amostra 178710, sabe-se que ela foi coletada no posto de bandeira Shell e que o seu resultado de DTG também selecionou a curva 2 para ser utilizada na quantificação da CET. O resultado encontrado também foi elevado ($759,13 \text{ mg.kg}^{-1}$), semelhante aos resultados obtidos para as amostras de gasolina aditivada da Raízen.

Os resultados obtidos de DTG para as amostras de gasolina aditivada das distribuidoras Br e Ipiranga apresentaram $T_{\text{máx}}$ na ordem de $433 \text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando conter os aditivos “T” ou “Y” nestas amostras. A quantificação destas amostras foi realizada pela curva 1 e os resultados encontrados foram entre 100 e 270 mg.kg^{-1} .

Somente duas amostras da distribuidora Ale apresentaram discrepância nos resultados de DTG/distribuidora, no qual, o resultado da amostra 178693 indicou conter o aditivo “W” ou “G” e o resultado da amostra 184943 indicou conter o aditivo “T” ou “Y”. Os resultados obtidos de concentração de aditivo na gasolina para as três amostras da distribuidora Ale foram menores que 100 mg.kg^{-1} .

Tabela 8.Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de gasolinas aditivadas comerciais por CET (Método 1).

Quantidade	Amostra	Distribuidora	PFE (°C)	T _{máx} (°C)	Curva selecionada	Área 1 (μRIU)	Área 2 (μRIU)	Área 3 (μRIU)	1ª determinação (mg.kg ⁻¹)	2ª determinação (mg.kg ⁻¹)	3ª determinação (mg.kg ⁻¹)	Média (mg.kg ⁻¹)
1	147269	Raízen	195,5	402,35	2	238,80455	234,91825	232,44395	1244,01	1223,77	1210,89	1226,22
2	175618	Não informado	197,6	Sem pico	-	3,9716	3,5776	-	-	-	-	≤20*
3	177640	Não informado	184,5	Sem pico	-	3,0211	4,9012	-	-	-	-	≤20*
4	178693	Ale	202,9	425,89	2	18,668	17,077	-	91,59	83,30	-	87,45
5	178710	Não informado	199,4	407,87	2	151,3263	142,3430	-	782,52	735,73	-	759,13
6	179363	Raízen	200,6	409,37	2	263,9302	264,9770	264,1859	1369,00	1374,45	1376,20	1371,72
7	179370	Raízen	203,7	407,33	2	229,6264	235,4367	234,1195	1190,33	1220,59	1219,60	1205,46
8	184943	Ale	202,0	436,40	1	17,00635	17,08085	17,45845	59,09	59,35	60,68	59,71
9	190020	Br	204,7	434,88	1	38,14915	38,72305	38,88135	133,54	135,56	136,11	135,07
10	199839	Br	201,5	433,69	1	53,93745	54,05715	53,59305	189,13	189,55	187,92	188,86
11	229098	Br	194,9	433,88	1	31,19005	31,26515	31,29715	109,03	109,30	109,41	109,25
12	229930	Br	201,1	430,53	1	58,09385	54,28275	50,99135	203,76	190,34	178,75	190,95
13	NP 221	Ipiranga	205,2	432,40	1	74,99875	74,55735	75,25405	263,29	261,73	264,19	263,07
14	NP 226	Ale	191,7	432,77	1	23,61005	23,79785	23,94495	82,34	83,00	83,52	82,95
15	NP 229	Ipiranga	195,0	433,81	1	55,88865	55,74425	56,09815	196,00	195,49	196,74	196,07

*Quantificação realizada pela curva 2 (média)

6.2 Método 2 - Quantificação dos aditivos somente por Termogravimetria

6.2.1 Resultados da etapa de pré-concentração

O **Apêndice I** apresenta os dados obtidos na etapa de pré-concentração de todas as amostras de gasolina utilizadas para a quantificação dos aditivos detergentes dispersantes por termogravimetria (TG). Observa-se que os resultados de ponto final de ebulição (PFE) obtidos foi aproximadamente 200°C e a taxa de concentração variou de 51,20 a 67,74%. Foi realizada uma otimização na etapa de pré-concentração na tentativa de diminuir o percentual de erro relativo do método 2. Anteriormente pesou-se a proveta vazia e depois a proveta cheia com 100 mL de gasolina e, então, transferia-se a gasolina para o balão para prosseguir com a destilação. Os novos dados obtidos da etapa de pré-concentração também estão descritos no **Apêndice I**, no qual pesou-se o balão vazio e o balão cheio já com os 100 mL de gasolina.

6.2.2 Resultados de TG e DTG

Na **Figura 15** são apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para a amostra de aditivo puro, denominado 'A', mostrando comportamento típico das análises térmicas dos aditivos detergentes dispersantes. Os resultados indicam a existência de duas etapas de perda de massa bem específicas, em faixas de temperatura bem distintas. Tudo indica que na primeira etapa, que ocorre até temperaturas em torno de 300°C, ocorre a volatilização de possíveis solventes e a segunda de volatilização e/ou craqueamento dos agentes ou produtos ativos dos respectivos aditivos, a qual ocorre em faixa de temperatura bem superior (300 a 500°C), indicando tratar-se da decomposição da fração de maior peso molecular. Segundo Colaiocco & Lattanzio (1995), Silinet *al.* (2012) e Danilov (2015), os pacotes de aditivos detergente são compostos pelo seu princípio ativo (peso molecular elevado), que pode conter aminas, amidas, aminoamidas, alquenilsuccinimidas, polibutenos de amidas entre outros, dissolvidos em óleos minerais. Isto explica a existência de duas etapas de perda de massa na análise térmica mostrada na **Figura 15** (COLAIOCCO & LATTANZIO (1995); SILIN *et al.*, 2012; DANILOV, 2015).

Foram realizadas as análises de TG e DTG das cinco amostras de aditivos puros, denominados G, W, T, Y e A para verificar o teor de princípio ativo de cada um deles. Os resultados médios obtidos foram: 64,07, 66,01, 63,88, 68,24 e 55,65%, respectivamente. Para os cálculos da análise de exatidão, nas amostras de verificação com o aditivo A, foi utilizado o percentual de 55,65%. Já para os cálculos das amostras comerciais foi utilizado o percentual médio de 63,57%.

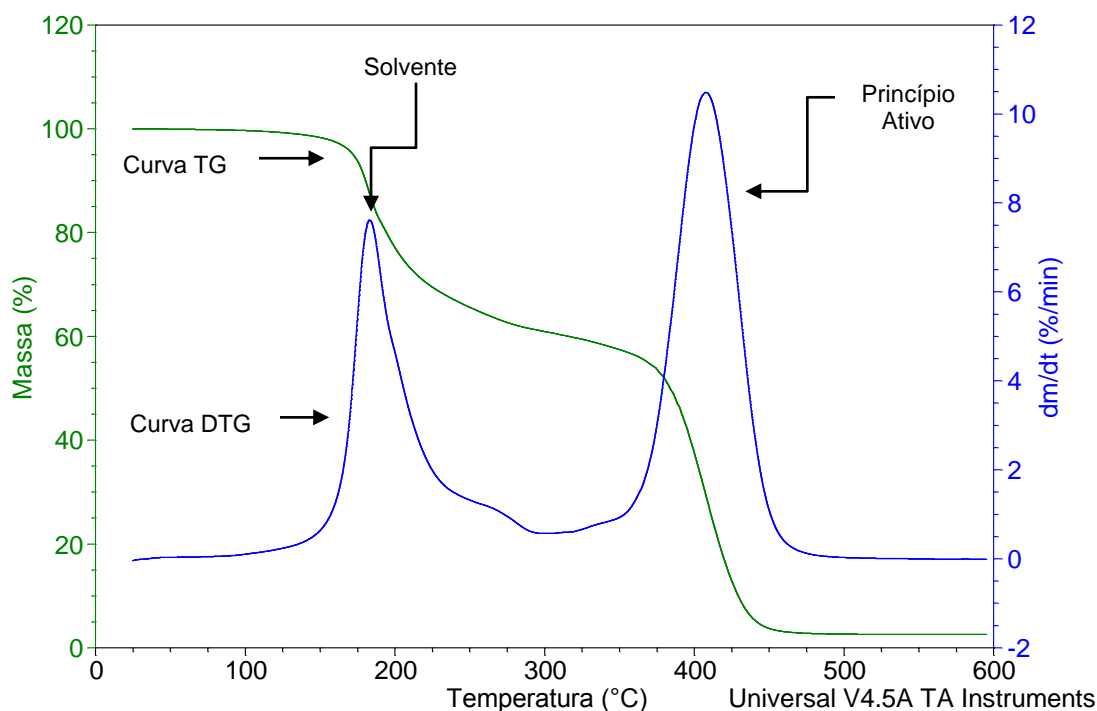


Figura 15. Sobreposição dos resultados de TG e DTG do aditivo A puro

A **Figura 16** apresenta as curvas TG e DTG do resíduo de destilação da gasolina com 5000 mg.kg^{-1} do aditivo A, no qual pode-se observar o mesmo perfil de termograma apresentado na **Figura 15**. Os resultados também indicam a existência de duas etapas de perda de massa bem específicas. A primeira etapa ocorre até $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e refere-se a volatilização da gasolina + solvente (presente no pacote de aditivos) e a segunda etapa ocorre em faixa de temperatura superior, próximo à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e corresponde ao princípio ativo do aditivo A.

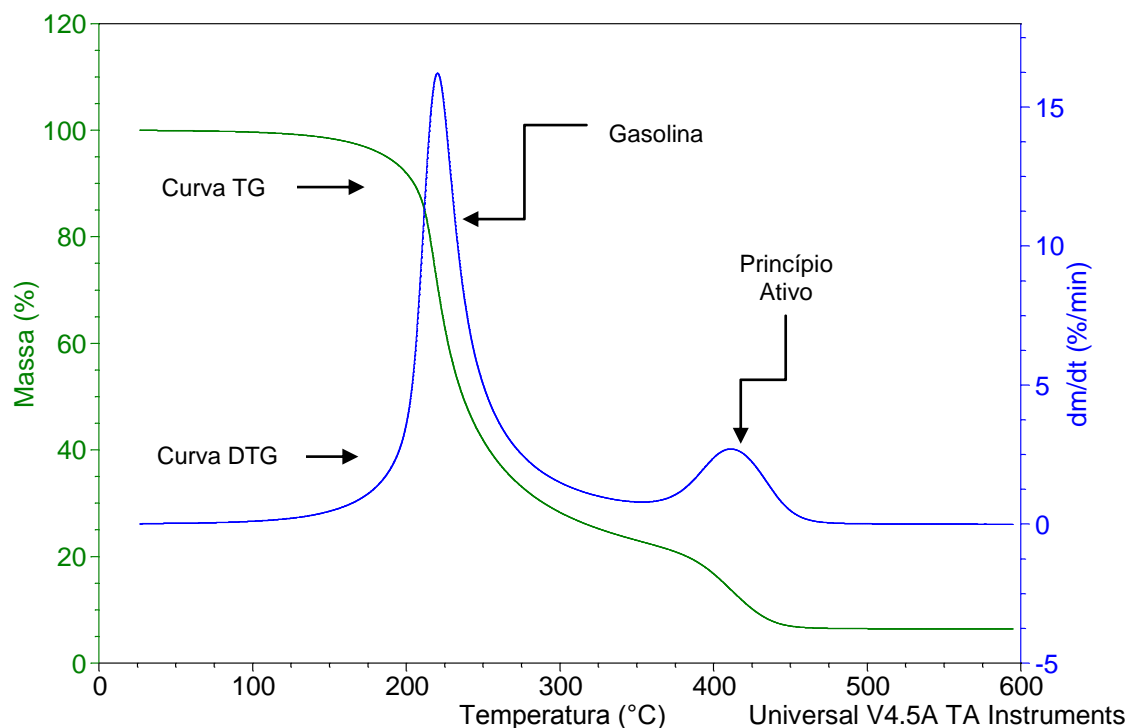


Figura 16. Sobreposição dos resultados de TG e DTG de um resíduo de destilação da gasolina com 5000 mg.kg^{-1} do aditivo A.

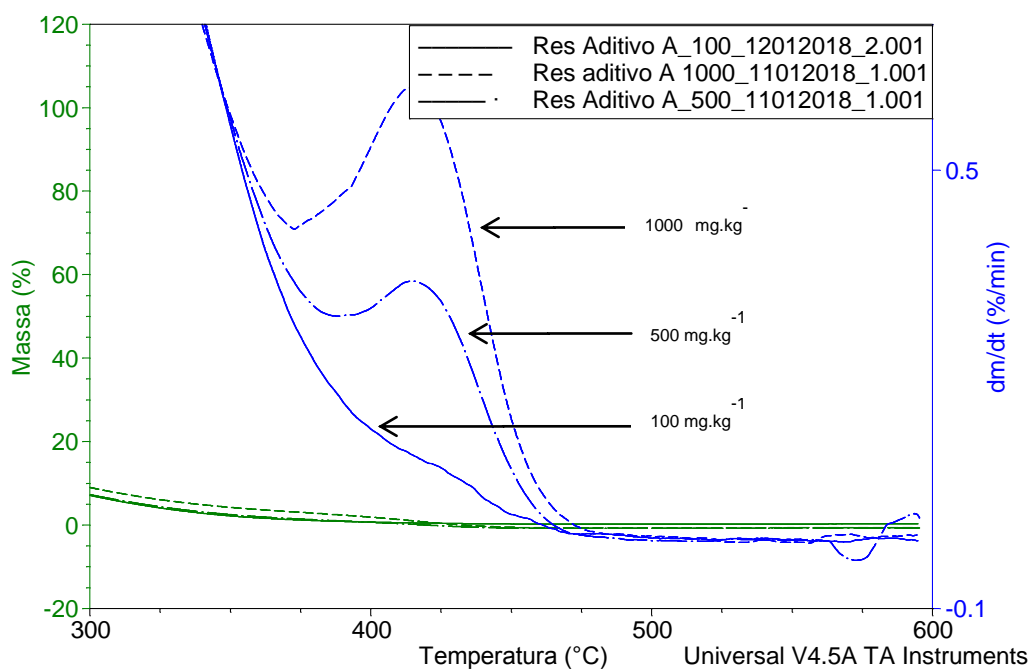


Figura 17. Sobreposição dos resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação com concentrações nominais de 100, 500 e 1000 mg.kg^{-1} do PA (princípio ativo) do aditivo A.

Na **Figura 17** são apresentados os resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação com concentrações nominais de 100, 500 e 1000 mg.kg⁻¹ do aditivo A. Observa-se um crescimento do pico na curva DTG e consequentemente da sua área de acordo com o aumento da concentração de princípio ativo presente no resíduo de destilação da gasolina.

A **Figura 18** apresenta os resultados de DTG dos resíduos de destilação de gasolina com 120 e 150 mg.kg⁻¹ do aditivo A e de uma gasolina sem aditivo (branco). Nesta faixa de concentração de princípio ativo (PA) é possível detectá-lo, pela visível diferença do sinal do branco (gasolina sem aditivo). A determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) é uma das propostas futuras a serem realizadas na continuidade deste trabalho.

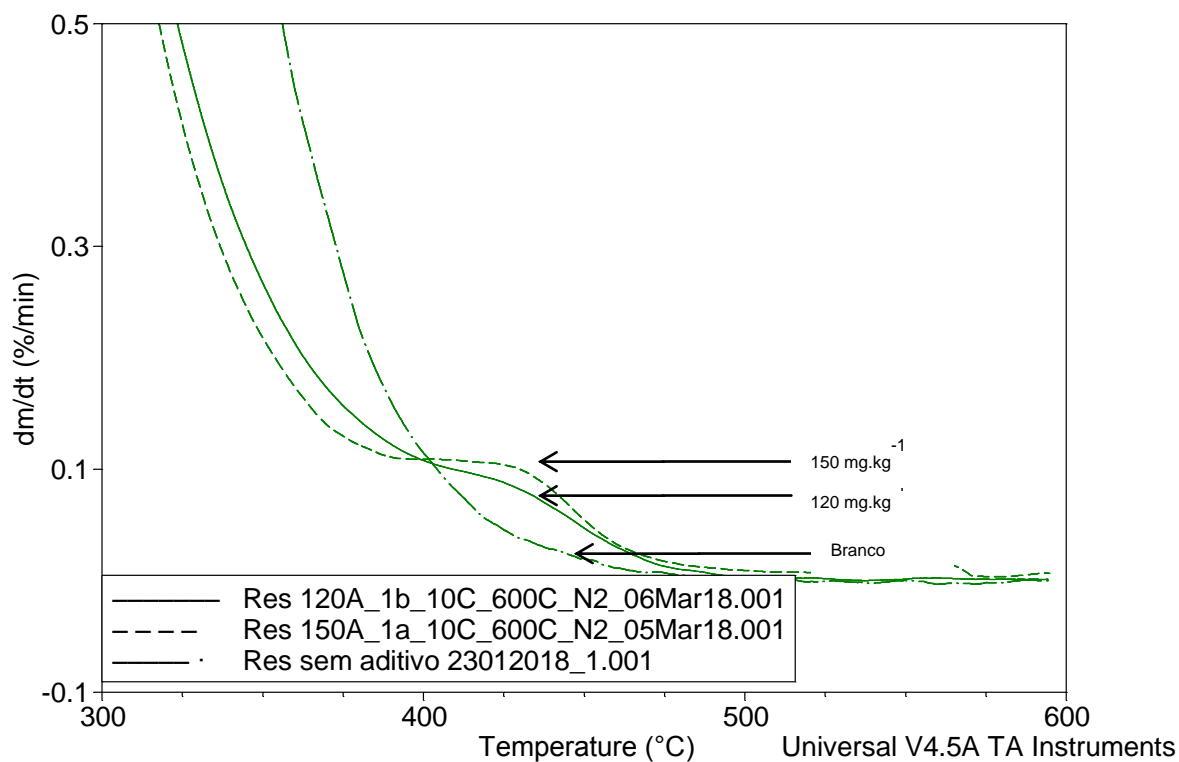


Figura 18. Sobreposição dos resultados de DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação com concentrações nominais de 120 e 150mg.kg⁻¹ do aditivo A e de um resíduo de destilação sem aditivo (branco).

6.2.3 Resultados de quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação

Optou-se pela utilização do erro relativo e, também do índice z-score como indicadores de exatidão, obtendo-se os seguintes resultados das **Equações 2 e 3**, expressos na **Tabela 9**. Analisou-se o resíduo da destilação da gasolina das amostras de verificação contendo 99,94, 157,30, 228,21, 500,15, 999,73, 2499,92 e 5000,17mg.kg⁻¹, conforme apresentado na **Tabela 3**. Admitindo-se o erro relativo máximo de 15% e o índice z-score $-2 < [Z] < 2$, o método foi considerado validado com respeito à exatidão, uma vez que todos os resultados encontrados estavam dentro dos critérios de aceitação pré-definidos. Como não foi observado nenhuma pico nas curvas DTG dos resíduos da destilação da gasolina sem aditivo (branco), não foi reportado nenhum perda de massa característica ao PA na região de 400 à 500 °C, conforme mostrado na **Tabela 9**.

O **Apêndice J** apresenta os resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras de verificação e as respectivas perdas de massa correspondente ao princípio ativo do aditivo A presente na amostra.

Tabela 9. Quantificação de aditivos detergentes dispersantes nas amostras de verificação por TG (Método 2)

Amostra	Concentração real de aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹)	Perda de massa do PA observado na TG (%)	Concentração de aditivo no resíduo de destilação (%)	Taxa de concentração (%)	Concentração de aditivo na gasolina (%)	Concentração de aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹)	Concentração média de aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹)	Desvio Padrão (mg.kg ⁻¹)	Erro Relativo Médio (%)	Índice z-score
Resíduo Branco_1a	0,00	*	-	59,96	-	-	-	-	-	-
Resíduo Branco_1b	0,00	*	-	59,24	-	-	-	-	-	-
Resíduo 100A_1a	99,94	0,2914	0,5236	51,20	0,0102	102,27	108,97	9,48	9,04	0,96
Resíduo 100A_1b	99,94	0,3296	0,5923	51,20	0,0111	115,68				
Resíduo 150A_1a	157,30	0,6562	1,1791	66,49	0,0177	177,34				
Resíduo 150A_1b	157,30	0,6268	1,1263	66,49	0,0169	169,40				
Resíduo 150A_1c	157,30	0,6200	1,114	66,49	0,0167	167,56	161,23	16,47	2,50	0,24
Resíduo 150A_1d	157,30	0,5350	0,9614	66,49	0,0144	144,59				
Resíduo 150A_1e	157,30	0,5058	0,9089	66,49	0,0137	136,70				
Resíduo 150A_1f	157,30	0,6356	1,1421	66,49	0,0172	171,71				
Resíduo 200A_1a	228,21	0,7288	1,3096	63,33	0,0206	206,79	228,24	30,34	0,01	0,00
Resíduo 200A_1b	228,21	0,8800	1,5813	63,33	0,0249	249,69				
Resíduo 500A_1a	500,15	1,7310	3,1105	58,01	0,0536	536,20				
Resíduo 500A_1b	500,15	1,8320	3,2920	58,01	0,0567	567,48	542,83	22,10	8,53	1,93
Resíduo 500A_3a	500,15	1,9010	3,4159	65,09	0,0524	524,81				
Resíduo 1000A_1a	999,73	3,7080	6,6630	57,70	0,1154	1154,78				
Resíduo 1000A_1b	999,73	3,4960	6,2821	57,70	0,1088	1088,76				
Resíduo 1000A_3a	999,73	3,6920	6,6343	57,47	0,1154	1154,40	1045,86	123,05	4,61	0,42
Resíduo 1000A_4a	999,73	3,3850	6,0826	64,70	0,0940	940,13				
Resíduo 1000A_4b	999,73	3,2090	5,7663	64,70	0,0891	891,25				
Resíduo 2500A_1a	2499,92	8,1800	14,6990	62,60	0,2348	2348,08	2539,42	341,48	1,58	0,12
Resíduo 2500A_1b	2499,92	10,2200	18,3647	62,60	0,2933	2933,67				

Resíduo 2500A_3a	2499,92	7,7730	13,9676	59,78	0,2336	2336,51				
Resíduo 5000A_1a	5000,17	16,9200	30,4043	54,45	0,5583	5583,90				
Resíduo 5000A_1b	5000,17	18,1700	32,6504	54,45	0,5996	5996,42	5558,90	450,54	11,17	1,24
Resíduo 5000A_3a	5000,17	16,2000	29,1105	57,12	0,5096	5096,38				

* Sem pico presente observado na DTG.

Nota: Na identificação das amostras, a nomenclatura 1a, 1b, 1c significa que são três determinações de TG do mesmo resíduo de destilação. Já a nomenclatura 1a, 3a, 4ª são três determinações de três resíduos de destilação diferentes.

6.2.4 Validação parcial do método 2

6.2.4.1 Faixa linear de trabalho

Para confirmação da faixa linear de trabalho, foi utilizada a média das replicatas dos resultados obtidos na TG de perda de massa referente ao princípio ativo (PA) do aditivo no resíduo de destilação da gasolina das amostras de 99,94, 157,3, 228,21, 500,15, 999,73, 2499,92e 5000,17mg.kg⁻¹. Foi plotado um gráfico de concentração de aditivo em mg.kg⁻¹ versus percentual de perda de massa, conforme apresentado na **Figura 19**. Uma linha de tendência foi gerada para estabelecimento do melhor ajuste da equação da reta entre os pontos, obtendo-se um $R^2 = 0,9999$, caracterizada na faixa linear de trabalho.

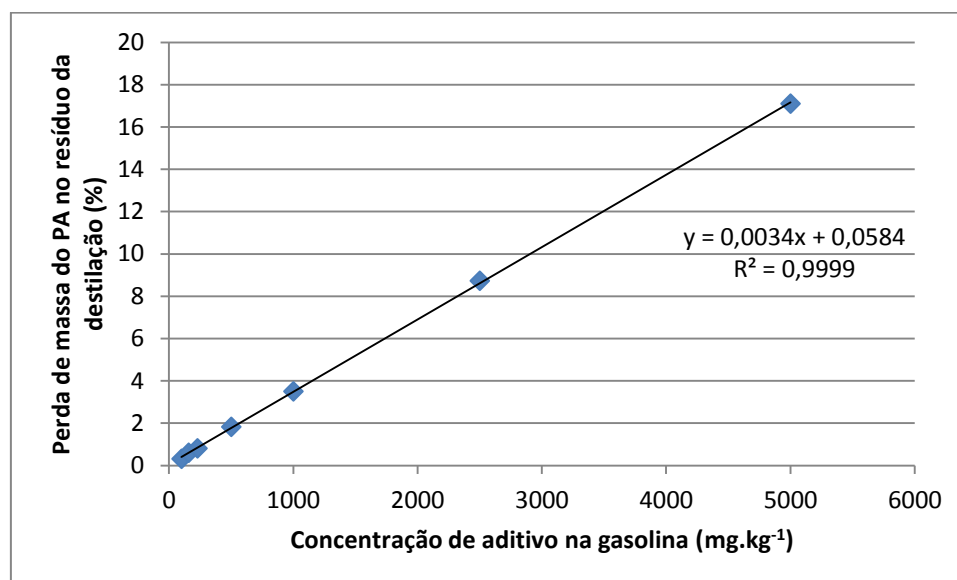


Figura 19. Curva em concentração de aditivo na gasolina (mg.kg⁻¹) x perda de massa do PA no resíduo de destilação da gasolina (%)

Os resultados completos da regressão da reta realizada com a ferramenta ‘Análise de Dados do Excel’, obtendo-se a variação de seus coeficientes linear e angular aplicáveis, com 95% de confiança, encontram-se no **Apêndice K**.

6.2.4.2 Exatidão

Uma vez que todos os resultados obtidos de erro relativo médio para as amostras de verificação apresentados na **Tabela 9** foram menores que 15%, valor definido como erro máximo admissível (em média) e os resultados de índice z-score obtidos estarem entre -3 e +3, o método 2 foi considerado validado com respeito à exatidão.

6.2.4.3 Repetibilidade

A **Tabela 10** apresenta os resultados obtidos nas seis determinações do resíduo de destilação de gasolina com concentração original de $157,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A. Após análise do Teste de Grubbs (**Equação 5**), para verificação da ausência de valores discrepantes (*outliers*), verificou-se que nenhum dos resultados obtidos foram considerados “*outliers*”, pois os G' experimentais encontrados foram menores que o G_{tab} (1,822) para $n=6$ (seis determinações) e nível de significância de 0,05. A partir da taxa de concentração da amostra (destilação atmosférica) igual a 66,49%, foi possível obter também a concentração de aditivo em cada determinação, o seu erro relativo e o z-score. Os resultados de TG e DTG encontram-se no **Apêndice L**.

O limite de repetibilidade para amostragem referência na concentração de $157,30 \text{ mg.kg}^{-1}$, foi calculado a partir da **Equação 4**, utilizando-se o valor do desvio-padrão obtido nas seis determinações, conforme apresentado na **Tabela 10**.

Assim, para a validação nesta faixa de concentração, foi avaliado na replicata se a amplitude, isto é, o valor resultante da maior determinação subtraída da menor determinação encontrava-se dentro do limite de repetibilidade obtido, para esta amostra.

Tabela 10. Resultados obtidos do limite r de repetibilidade.

Amostra	Determinação	Perda de massa do PA observada na TG (%)	G' experimental	Concentração de aditivo no resíduo de destilação (%)	Concentração de aditivo na gasolina (mg.kg ⁻¹)	Erro Relativo (%)	z-score
150_1a	1 ^a	0,6562	1,0718	1,1791	177,34	12,74	1,3335
150_1b	2 ^a	0,6268	0,5434	1,1263	169,40	7,69	0,8045
150_1c	3 ^a	0,6200	0,4212	1,1141	167,56	6,52	0,6823
150_1d	4 ^a	0,5350	-1,1066	0,9614	144,59	8,08	-0,8454
150_1e	5 ^a	0,5058	-1,6314	0,9089	136,70	13,10	-1,3703
150_1f	6 ^a	0,6356	0,7015	1,1421	171,78	9,20	0,9628
Média		0,596567		1,0720	161,23	2,50	
Desvio Padrão		0,055636		0,0999	15,0359		
r		0,155781		0,2800	42,1161		

G' = Valor de Grubbs experimental

PA = Princípio Ativo

r = Limite de repetibilidade

Uma vez que a amplitude total das medições (40,64 mg.kg⁻¹) foi menor do que o limite de repetibilidade encontrado (42,12 mg.kg⁻¹), na amostra de referência em questão analisada, o método 2 foi considerado validado com respeito ao parâmetro repetibilidade para esta faixa de concentração. Como proposta futura, o limite de repetibilidade será avaliado para as outras faixas de concentração.

6.2.4.4 Resultados de termogravimetria com gasolinas de diferentes origens

São apresentadas nas **Figuras 20(a)** e **20(b)** as curvas TG e DTG de resíduos de destilação através da ASTM D86, de gasolinas de diferentes origens (REDUC, REFAP, REGAP e REPLAN) sem aditivo presente, de forma superposta, para sua comparação, sendo a **Figura 20(b)** com destaque das curvas DTG. Foi observado na curva DTG que o resíduo da destilação da gasolina REGAP apresenta uma cauda maior, em relação às outras origens, que, provavelmente refere-se aos componentes mais pesados da gasolina. Isto poderá ocasionar dificuldade na quantificação de aditivos, caso presentes neste tipo de gasolina. Neste sentido, foram realizadas análises de TG e DTG em cinco resíduos de destilação das amostras de

gasolina da REDUC, REFAP, REGAP e REPLAN com o aditivo 'A' presente em cada uma delas a 1000 mg.kg^{-1} .

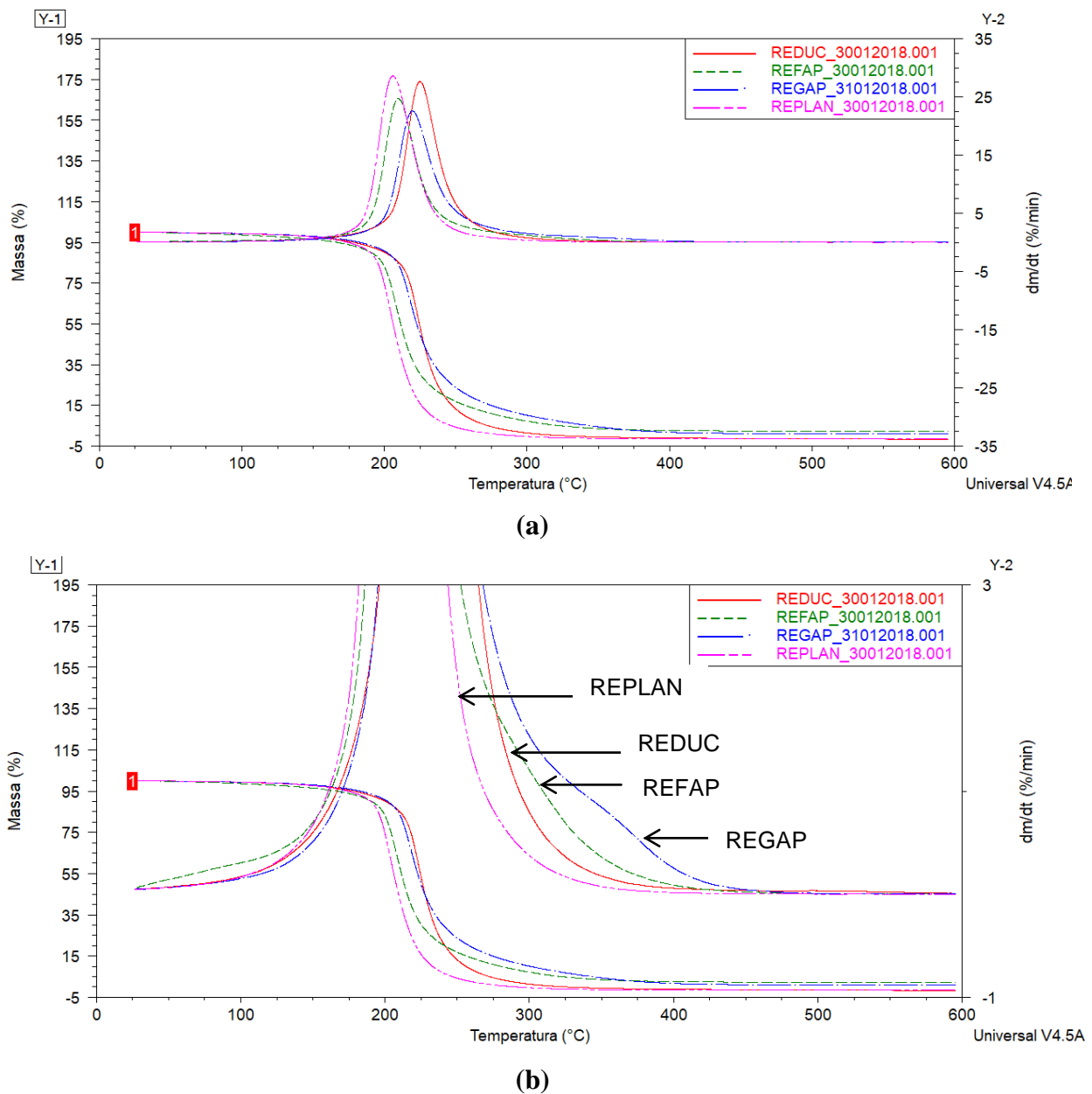


Figura 20. (a) Sobreposição dos resultados de análise térmica (TG) e análise térmica derivada (DTG) dos resíduos de destilação de gasolinas não aditivadas de diferentes origens. (b) Ampliação dos resultados de DTG dos resíduos de destilação de gasolinas de diferentes origens.

A **Tabela 11** apresenta os resultados preliminares obtidos da quantificação pelo método 2 de aditivos detergentes dispersantes nas gasolinas de diferentes origens (REDUC, REFAP, REGAP e REPLAN) para uma determinação de cada amostra etodas apresentaram erro relativomenores que 15% (critério de aceitação pré-definido), exceto a REFAP com 18,86 %. Os resultados de análise térmica das amostras de diferentes origens encontram-se no **Apêndice M**.

Tabela 11. Resultados preliminares obtidos da quantificaçãode aditivos nas gasolinas de diferentes origens pelo método 2

Amostra	Concentração real (mg.kg ⁻¹)	Taxa de Concentração (%)	Perda de massa do PA observada na TG (%)	Concentração de aditivo no resíduo de destilação (%)	Concentração de aditivo na gasolina (%)	Concentração de aditivo na gasolina obtida pelo método 2 (mg.kg ⁻¹)	Erro Relativo (%)
Reduc_3	1399,83	58,24	4,968	8,9272	0,1533	1532,83	9,50
Regap_3	1089,05	60,46	4,213	7,5705	0,1252	1252,16	14,98
Replan_3	1121,48	66,43	3,787	6,8050	0,1024	1024,39	8,66
Refap_3	1095,58	62,36	3,084	5,5436	0,08890	888,96	18,86

6.2.5 Resultados de quantificação apenas por análise térmica (Método 2) de aditivos detergentes dispersantes em amostras comerciais

O método 2 proposto foi aplicado em quinze amostras comerciais de gasolina aditivada coletadas em postos de distribuição dos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, entre setembro/2017 a março/2018 e os resultados de TG e DTG encontram-se no **Apêndice N**. A **Tabela 12** apresenta os resultados obtidos de quantificação por TG (método 2) de aditivos detergentes dispersantes nas amostras comerciais.

Tabela 12. Quantificação de aditivos detergentes dispersantes em amostras de gasolinas aditivadas comerciais apenas por TG (Método 2)

Quantidade	Amostra	Distribuidora	Taxa de concentração (%)	Perda de massa observada na TG (teor de PA no Resíduo (%))	Teor de Aditivo no Resíduo (%)	Concentração de Aditivo na Gasolina (mg.kg ⁻¹)
1	147269	RAÍZEN	71,4	5,065	7,9676	1115,91
2	175618	Não informado	66,08	*	-	-
3	177640	Não informado	56,18	*	-	-
4	178693	ALE	63,26	0,2873	0,4519	71,44
5	178710	Não informado	66,85	3,222	5,0684	758,18
6	179363	RAÍZEN	66,53	5,409	8,5087	1278,93
7	179370	RAÍZEN	63,51	5,711	8,9838	1414,55
8	184943	ALE	68,93	0,3858	0,6069	88,04
9	190020	BR	69,46	0,7712	1,2131	174,65
10	199839	BR	64,01	0,8510	1,3387	209,14
11	229098	Br	58,29	0,7595	1,1947	204,97
12	229930	Br	64,51	0,8934	1,4054	217,85
13	NP 221	Ipiranga	60,52	1,135	1,7854	295,02
14	NP 226	Ale	62,71	0,3691	0,5806	92,59
15	NP 229	Ipiranga	60,78	0,8389	1,3196	217,12

*Nenhum pico observado na DTG

6.2.5.1 Comparação entre os dois métodos propostos

Na **Tabela 13** são apresentados os resultados obtidos pelos métodos propostos 1 e 2 nas quinze amostras comerciais de gasolina aditivada e a diferença entre eles, em mg.kg⁻¹, entre os métodos. Foram utilizados os resultados de apenas doze amostras comerciais para os cálculos estatísticos de hipótese, pois as amostras 175618 e 177640 não apresentaram resultados numéricos. Foi observado na **Tabela 13** que a diferença média entre os resultados obtidos de concentração de aditivos detergentes dispersantes dos dois métodos foi de 15,63%

e que as duas maiores diferenças encontradas (32,18 e 46,71%) são de amostras com concentrações relativamente baixas de aditivos.

Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos pelos métodos 1 e 2 de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas aditivadas comerciais

Quantidade	Amostra	Distribuidora	Determinação por CET de aditivo na Gasolina (mg.kg ⁻¹)	Determinação por TG de aditivo na Gasolina (mg.kg ⁻¹)	Diferença entre os métodos, em módulo (mg.kg ⁻¹)	Diferença entre os métodos, em percentual (%)
1	147269	Raízen	1226,22	1115,91	110,31	9,00
2	175618	Não informado	≤20**	-	-	-
3	177640	Não informado	≤20**	-	-	-
4	178693	Ale	87,45	71,44	16,01	18,30
5	178710	Não informado	759,13	758,18	0,95	0,12
6	179363	Raízen	1371,72	1278,93	92,79	6,76
7	179370	Raízen	1205,46	1414,55	209,09	14,78
8	184943	Ale	59,71	88,04	28,34	32,18
9	190020	Br	135,07	174,65	39,59	22,66
10	199839	Br	188,86	209,14	20,27	9,69
11	229098	Br	109,25	204,97	95,72	46,70
12	229930	Br	190,95	217,85	26,90	12,35
13	NP 221	Ipiranga	263,07	295,02	31,95	10,83
14	NP 226	Ale	82,95	92,59	9,63	10,40
15	NP 229	Ipiranga	196,07	217,12	21,04	9,69

*Nenhum pico observado na DTG

A **Figura 21** é uma representação gráfica dos resultados obtidos de aditivos detergentes dispersantes em amostras de gasolina aditivada comercial pelos métodos 1 e 2. Foi observado que as amostras da distribuidora Raízen apresentaram resultados de concentração de aditivos maior que 1000 mg.kg⁻¹. A amostra 178710 também apresentou resultado elevado (na ordem de 750 mg.kg⁻¹), que embora não tenha a informação da sua

origem, sabe-se que a coleta desta amostra foi realizada no posto de abastecimento da bandeira Shell. As duas amostras comerciais(175618 e 177640) que apresentaram resultados de concentração de aditivo menor que 20 mg.kg⁻¹, o que indica a possibilidade de que essas gasolinas “aditivadas” estejam sendo comercializadas sem os aditivos, são de postos de bandeira branca e de origem não foi informada. Com isso, essas gasolinas além de não resultarem em benefícios aos motores dos veículos, também, causam prejuízos ao consumidor já que seus preços são normalmente maiores do que as gasolinas comuns não aditivadas (SANTOS, 2012).

As amostras de gasolina aditivada da distribuidora Br apresentaram resultados na faixa de 100 à 200 mg.kg⁻¹, aproximadamente. Os dois resultados referentes às amostras comerciais de gasolina aditivada da distribuidora Ale apresentaram resultados menores que 100 mg.kg⁻¹ de aditivos detergentes dispersantes. E, os dois resultados referentes às amostras comerciais de gasolina aditivada da distribuidora Ipiranga apresentaram resultados entre 200 e 300 mg.kg⁻¹ de aditivos detergentes dispersantes.

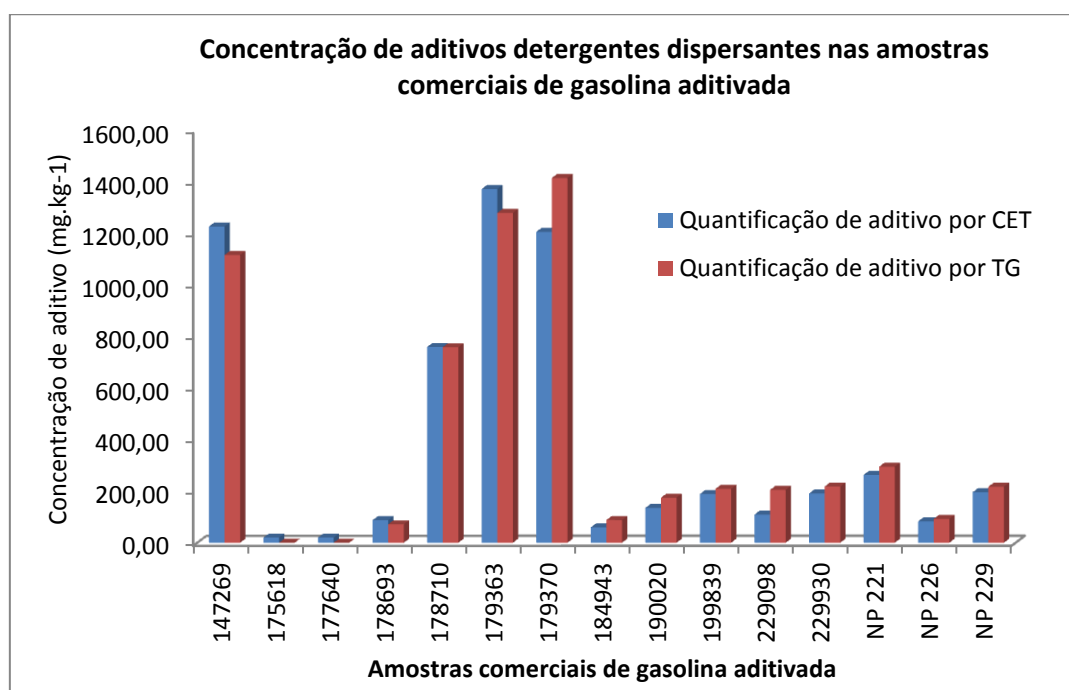


Figura 21. Resultados da concentração de aditivo detergente dispersante nas amostras de gasolinas aditivadas comerciais analisadas pelos métodos 1 e 2.

Para verificar se os resultados fornecidos pelos dois métodos propostos 1 e 2 são equivalentes, conforme a orientação do INMETRO, na comparação dos métodos, aplicou-se o Teste t – duas amostras em par para médias, nas amostras comerciais (amostras dependentes), com auxílio do Excel. Os resultados, utilizando os dados da **Tabela 13**, são apresentados nas **Tabelas 14**.

Tabela 14. Resultado do Teste t – duas amostras em par para médias

	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	451,9938	495,4072
Variância	248903,1	263965,7
Observações	13	13
Correlação de Pearson	0,987608	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	12	
Stat t	-1,93055	
P(T<=t) uni-caudal	0,038754	
t crítico uni-caudal	1,782288	
P(T<=t) bi-caudal	0,077508	
t crítico bi-caudal	2,178813	

Como o valor de t calculado (“Stat t”) é menor, em módulo, que o valor “t crítico bi-caudal” (t tabelado), pode-se afirmar estatisticamente, com 95% de confiança, que os métodos comparados 1 e 2 são equivalentes.

Capítulo 7 Conclusão

O presente trabalho desenvolveu duas metodologias para quantificação de aditivos detergentes dispersantes em gasolinas automotivas. A primeira proposta (método 1) foi utilizar a termogravimetria para identificação do tipo de aditivo adicionado na gasolina para posterior quantificação por cromatografia de exclusão por tamanho, com detector de índice de refração. Já a segunda proposta (método 2) foi utilizar somente a termogravimetria (TG e DTG) para determinar as concentrações de aditivos detergentes dispersantes presentes na gasolina, aplicável a qualquer aditivo detergente dispersante com curva TG semelhante àqueles estudados, isto é, contendo um, solvente e princípio ativo com peso molecular semelhantes

Foi utilizado o resíduo obtido na destilação atmosférica ASTM D86 para pré-concentração dos aditivos, que é um ensaio de rotina nos laboratórios de controle de qualidade de combustíveis, já que os mesmos, por serem mais pesados que a gasolina, ficam retidos no resíduo da destilação e são estáveis termicamente, como foi verificado.

Os dois métodos demonstraram que o enriquecimento decorrente da concentração dos aditivos no resíduo do ensaio de destilação, foi satisfatório para a quantificação dos aditivos por CET/TG e por TG.

Foi observado a partir da aplicação do método 1, que os quatro aditivos fornecidos pela ANP, G, T, W e Y são detectados no mesmo tempo de retenção de 6 minutos, na cromatografia de exclusão por tamanho. As curvas analíticas obtidas nas amostras de gasolinas pré-concentradas contendo os aditivos T e Y e W e G, respectivamente, mostraram-se semelhantes entre si e, por isso, duas curvas foram utilizadas para a análise quantitativa dos aditivos na gasolina (curva analítica 1, referente aos resíduos de destilação das amostras de gasolina com os aditivos T ou Y e curva analítica 2, referente aos resíduos de destilação das amostras de gasolina com os aditivos W ou G). Ambas as curvas apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99.

O método 1 foi aplicado nas amostras de verificação (preparadas no laboratório) e de referência (fornecidas pelo CPT), tendo sido obtidos erros relativos menores que 18%. O método também foi aplicado em quinze amostras comerciais de gasolina aditivada e os resultados obtidos demonstraram que a termogravimetria utilizada para caracterização do tipo

de aditivo adicionado nas gasolinas comerciais ($T_{\text{máx}}$ obtido na curva DTG correspondente ao princípio ativo presente no resíduo de destilação da gasolina) viabiliza as análises quantitativas por cromatografia de exclusão por tamanho com detector convencional de índice de refração.

Com relação ao método 2, foi observado que os cinco aditivos detergentes dispersantes utilizados G, T, W, Y e A apresentaram o mesmo comportamento termogravimétrico, assim como o resíduo de destilação de gasolina com aditivo presente. Foi observado que as análises térmicas dos aditivos em cadinhos de alumínio selados com furo de mesmo diâmetro permitem uma melhor separação das etapas de perdas de massa dos solventes e princípios ativos dos aditivos.

O método 2 se mostrou linear ($R^2 = 0,9999$) em toda a faixa de trabalho estudada, que foi de 100 à 5000 mg.kg^{-1} de aditivo. Admitindo-se um erro relativo máximo de 15% e um índice z-score $-2 < [Z] < 2$, o método foi considerado validado com respeito à exatidão, uma vez que todos os resultados encontrados estavam dentro destes critérios de aceitação pré-definidos. Exatidão semelhante foi obtida em amostras de resíduo de destilação de gasolinas de diferentes origens. Os métodos 1 e 2 foram comparados estatisticamente pelo Teste t pareado e pôde-se afirmar com 95% de confiança, que os métodos levam a resultados equivalentes.

O método 2 é mais simples e de menor custo em relação aos até então encontrados na literatura e os resultados apontam como potencialmente adequado para análises de quaisquer gasolinas aditivadas, independentemente dos seus pacotes de aditivos, sendo, portanto, passível de tornar-se um método de referência, aplicável pelos laboratórios de controle de qualidade de combustíveis.

Dentre as quinze amostras comerciais de gasolina aditivada analisadas tanto pelo método 1 quanto pelo método 2, duas apresentaram concentração de aditivo menor que 20 mg.kg^{-1} (método 1), valor muito menor do que as demais, indicando a possibilidade de que essas gasolinas estejam sendo comercializadas sem os aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais. Com isso, essas gasolinas, além de não resultarem em benefícios aos motores dos veículos, também causam prejuízos ao consumidor, já que seus preços são, normalmente, maiores dos que os das gasolinas comuns não aditivadas.

Capítulo 8 Propostas Futuras

A fim de dar continuidade ao presente trabalho, algumas sugestões de investigações adicionais são dadas, a saber:

1. Avaliar melhor a seletividade do método 2 e calcular o limite de detecção e quantificação (LD e LQ), a repetibilidade e reprodutibilidade em toda faixa de trabalho e a incerteza de medição para a validação total;
2. Aplicar o método 2 em mais gasolinas aditivadas comerciais para avaliar a tendência do mercado;
3. Aplicar os dois métodos desenvolvidos em óleo diesel com aditivo detergente dispersante;
4. Avaliar a utilização do método de deconvolução de picos na DTG para reduzir o erro relativo do método 2;
5. Desenvolver processo com maior capacidade de concentração de aditivos alternativo à destilação ASTM D86 para reduzir o limite de quantificação do método 2 por termogravimetria.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Pesquisa de Registro de Produtos.** Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/qualidade-de-produtos/registro-de-produtos>. Acesso em 03 de julho de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Petróleo e Derivados.** Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>. Acesso em 11 de janeiro de 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N° 01 de 06 de Janeiro de 2014 (DOU 07 de Janeiro de 2014).** Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 10 de janeiro de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N° 40 de 25 de Outubro de 2013 (DOU 28 de Outubro de 2013; Republicada DOU 30 de Outubro de 2013).** Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 08 de abril de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N° 684 de 29 de Junho de 2017 (DOU 30 de Junho de 2017).** Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N° 704 de 29 de Setembro de 2017 (DOU 02 de Outubro de 2017).** Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.ASTM D86.Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.ASTM D86.Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.2017.

BRAUER, S.J.; MIIN, T.T.Method for quantitativelydeterminingdetergentfueladditives in fuelsamples.CA2132806A1.1994.

BREBBIA, C. A.; MIRALLES I GARCIA, J. L. Urban Transport XXI.WIT Press, Londres, Reino Unido.2015, p. 233.

BRITO, L. R. Determinação de aditivos detergentes e dispersantes em gasolina utilizando a técnica do *ring oven* e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo. Dissertação. Instituto de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco,2014.

COLAIOCCO, S.; LATTANZIO, M. Determination of additives in gasoline by SEC coupled to a light-scattering detector – Chemometrics Application. **Journal High Resolution Chromatography**, v. 18, n. 1, p.387-388. 1995.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de Cromatografia. 1ª Edição, São Paulo. Editora Unicamp.2006, p. 139.

DANILOV, A.M.Progress in Research on Fuel Additives (Review).**PetroleumChemistry**, v.55, n. 3, p. 169-179. 2015.

DWECK, J. Fatores experimentais importantes em termogravimetria. Publicação interna do curso de análises térmicas de materiais e processos.Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro,Rio de Janeiro, 2015.

FEDOROVA, G.V. Método analítico para detecção e quantificação de aditivos de combustível. PI 0400082-0A. 2004.

GIMENES, C.; D'AVILA, L.A. Processo para detecção de aditivos básicos em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para realizar o referido processo. BR1020120292300 - WO2014/075158A1. 2014.

GRAPNER, O.; MUNDT, M.; SCHUTZE, A.; LOUIS, J.J.J.; KENDALL, D.R.; TAIT, N.P. Gasoline additives. US 20050172545A1. 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. DOC-CGCRE-008, 2016.** Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf. Acesso em 02 de fevereiro de 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Gerais e Fundamentais e Termos Associados. VIM. 1ª edição Luso-Brasileira, 2012.** Disponível em <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em 02 de fevereiro de 2017.

IONASHIRO, M. G.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. GIOLITO: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2ª Edição, São Paulo. Giz Editorial. 2014, p. 18.

KARPOV, S.
A. Improving the environmental and performance properties of automotive gasolines. Detergent additives. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 43, n. 3, p. 173-178, 2007.

LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE. 2ª Edição, São Paulo. Editora Átomo. 2009, p. 30.

LIN, J.-J.; WU, J.-J.; SHAU, S.-M.; HO, Y.-S. Thermal stability and combustion behavior of poly(oxybutylene) amides. **Polymer Journal**, v. 34, n. 2, p. 72-80, 2002.

LOPES, P. A. Validação de Métodos de Ensaio para Laboratórios de Ensaio de Calibração. Rede de Tecnologia, Rio de Janeiro. 2008.

MALPAS, R. E.; MCFARLANE, E.; READING, K.; WARDLE, R. W. M. Detection System. US 20080190354 A1. 2008.

MEDEIROS, A.R.B. Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado as técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva. Dissertação. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MELLENDEZ, L. B. Estudo sobre a associação de metais com bioligantes em plantas por SEC-ICPMS. Dissertação. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.

MINGXING, F.; GUOQING, L.; LILI, W. Method for separating and measuring cleaning agent in gasoline. CN 1673737A. 2004.

MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **PORTARIA MAPA N°75** de 05 de Março de 2015 (DOU 06 de Março de 2015). Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/legislacao>. Acesso em 08 de abril de 2016.

NADIM, F.; ZACK, P.; HOAG, G.E.; LIU, S. United States experience with gasoline additives. **Energy Policy**, v. 29, n. 1, p. 1-5, 2001.

NIKITINA, E.A.; EMEL'YANOV, V.E.; KRYLOV I. F.; FEDOROVA, A. V. Detergent additives to automotive gasolines. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 42, n. 1, p. 30-34, 2006.

PIMENTEL, M. F.; HONORATO, F. A.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J.J.R.; SILVA, M.P.F.; BRITO, L.R. Determination of detergent and dispersant additives in gasoline by *ring oven* and near infrared hyperspectral imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 863, n. 1, p. 9-19, 2015.

PINTO, V. S.; GAMBARRA-NETO, F. F.; FLORES, I. S.; MONTEIRO, M. R.; LIÃO, L.M. Use of ¹H NMR and chemometrics to detect additives present in the Brazilian commercial gasoline. **Fuel**, v. 182, n. 1, p. 27-33, 2016.

PROJETO DE LEI DE CONVERSÃO N° 14 de 2014. Disponível em <http://www.senado.leg.br/atividade/rotinas/materia/getPDF.asp?t=153733&tp=1>. Acesso em 16 de janeiro de 2017.

READING, K.; MCFARLANE, E. Test kit and method for detection of additives in fuel compositions. US20140038303A1. 2014.

REGO, E. C. P. DO. Apostila do Curso de Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Rio de Janeiro. 2013.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R. DA; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171. 2008.

SANTOS, A.P.F. Desenvolvimento de métodos para separação e identificação semiquantitativa do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina. Dissertação. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, A.P.F.; D'AVILA, L.A. Análise de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas por Cromatografia de exclusão por tamanho. Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva (SIMEA). São Paulo, 2012.

SANTOS, A. P. F.; SILVA, K. K.; D'AVILA, L. A.; DWECK, J. Characterization of fuel detergent-dispersant additives by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.126, n. 3, p. 12-17, 2016.

SANTOS, A. P. F.; SILVA, K. K.; DWECK, J.; D'AVILA, L. A. Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry. **Fuel**, v.194, n. 1, p. 166-170, 2017.

SILIN, M. A.; IVANOVA, L. V.; BUROV, E. A.; KOSHELEV, V. N.; BORDUBANOVA, E.G. Synthesis and testing of polyalkenylsuccinimides as components of detergent additives for motor fuels. **Petroleum Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 272-277, 2012.

SILVA, D. P. Análise de gasolina aditivada por espectrometria de massas e cromatografia líquida com espectrometria de massas sequencial. Dissertação. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2017.

SILVA, D. P.; DUEK, E. D. Análise de gasolina aditivada por espectrometria de massas e cromatografia líquida com espectrometria de massas sequencial. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). Rio Grande do Norte, 2016.

SILVA, M. P. F.; BRITO, L. R.; HONORATO, F. A.; PAIM, A. P. S.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. **Fuel**, v. 116, n. 1, p. 151-157, 2014.

STEPIEN, Z.; OLEKSIK, S. Deposit forming tendency in spark ignition engines and evaluation of gasoline detergent additives effectiveness. **Journal of KONES Powertrain and Transport**, v. 16, n. 2, p. 421-431, 2009.

VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. Tese. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ZAK, G.; ZIEMIAN, L.; STEPIEN, Z.; WOJTASIK, M. Engine testing of novel diesel fuel detergent-dispersant additives. **Fuel**, v. 122, n. 1, p. 12-20, 2014.

Apêndices

Apêndice A. Trabalho apresentado em congresso. O trabalho “*Análise de aditivos detergentes/dispersantes na gasolina por extração em fase sólida e por cromatografia de exclusão por tamanho*” foi apresentado oralmente no SIMEA 2012 organizado pela AEA – Associação dos Engenheiros Automotivos.

ANÁLISE DE ADITIVOS DETERGENTES/DISPERSANTES EM GASOLINAS POR CROMATOLOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

Santos, A. P. F.¹ e d’Avila, L. A.²

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo, Escola de Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mails: apfranco@eq.ufrj.br, davila@eq.ufrj.br

RESUMO

Aditivos detergentes/dispersantes podem ser adicionados às gasolinas automotivas pelas distribuidoras, numa faixa de concentração de 50 a 400 mg/kg, visando manter o motor limpo e reduzir a formação de gomas e borras durante o processo de combustão. Embora, sua composição seja segredo industrial, sabe-se, que seu peso molecular médio é superior ao das gasolinas, o que sugeriu a utilização da cromatografia por exclusão por tamanho como método analítico adequado. Em função da carência de ensaios analíticos para determinação de aditivos em gasolina, um Grupo de Trabalho vem sendo coordenado pela ANP, envolvendo Universidades e Centros de Pesquisas. O presente trabalho propõe um método para quantificação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina, utilizando uma simples pré-concentração dos aditivos por meio da destilação ASTM D86 da gasolina [1], o que viabiliza a análise por cromatografia de exclusão por tamanho, com um detector convencional de índice de refração.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de melhorar a qualidade da gasolina no quesito redução de emissão de poluentes dos veículos automotores leves, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP elaborou uma especificação, descrita na Resolução ANP n° 38, de 9 de dezembro de 2009, que prevê uma melhoria significativa na qualidade da gasolina ofertada no país. [2] Esse novo combustível atenderá à necessidade da indústria automotiva e,

em conjunto com os novos motores que serão ofertados a partir de 2014, atenderá aos limites de emissões de poluentes estabelecidos para a fase L-6 do Proconve – Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. As especificações da gasolina serão alteradas a partir de 2014 incluindo a redução do teor de enxofre. [3]

Dada à importância do assunto, a aditivação total da gasolina tem sido objeto de Grupos de Trabalho, coordenados pela ANP, que prevê a aditivação com aditivos detergentes/dispersantes à gasolina automotiva (comum tipo C), visando manter o sistema de injeção do motor limpo, reduzindo o custo de manutenção do veículo e de emissões de poluentes. [3]

Esses aditivos mantêm os sólidos em suspensão e finamente dispersos, a fim de evitar que se depositem em locais indesejáveis, causando danos ao motor. Mantém limpo todo o sistema de alimentação do veículo (tanque de combustíveis, válvulas de admissão e escape, bomba e bicos injetores). Desta forma, os benefícios do uso desses compostos são: a prevenção de perda de energia, diminuição da formação de gomas e depósitos, como também a diminuição dos níveis de emissão. [4] e [5]

Detergentes para combustíveis são substâncias que agem através dos grupos terminais polares, geralmente contendo nitrogênio, que aderem às superfícies metálicas, formando filmes protetores que previnem a formação de resíduos à base de carbono ou cristais de gelo (em locais onde as temperaturas ficam abaixo de 0°C) nas superfícies internas do sistema de injeção de combustível. Os dispersantes contribuem para a dispersão de partículas que entram no motor via ar, combustível ou lubrificante, prevenindo assim a formação de depósito. [4]

Embora a gasolina comum tipo C aditivada já exista e seja comercializada no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela ANP e nenhum método na literatura, para análise qualitativa e quantitativa dos aditivos. Isto é dificultado pelo desconhecimento da composição exata dos aditivos, já que são segredos industriais, sob forma de diversos pacotes de aditivos disponíveis. Sabe-se, no entanto, que os aditivos detergentes/dispersantes são adicionados à gasolina nas distribuidoras, numa faixa de concentração de 50 a 400 mg/kg e que seu peso molecular médio é superior ao da gasolina.

Apesar de existir um grande número de patentes registradas de pacotes de aditivos detergentes/dispersantes para combustíveis [4], existem poucos métodos na literatura e poucas patentes que discutem a identificação e quantificação desses aditivos na gasolina. Por exemplo, Medeiros (2009) utilizou a espectroscopia vibracional (FTIR e FTNIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis (resíduo de goma e resíduo de destilação) para quantificar três aditivos em gasolina comum tipo C. [4]

Colaiocco e Lattanzio (1995) descreveram um método para quantificação de detergentes do tipo amida de peso molecular 700-800 g/mol, diretamente na gasolina, utilizando cromatografia por exclusão de tamanho, acoplada a um detector de espalhamento de luz.[6]

A patente chinesa CN 1673737A publicada em 22 de março de 2004 propõe um método simples de separação e identificação de aditivos detergentes na gasolina. Este método inclui a concentração, filtração, descoloração do combustível e obtenção dos resultados da observação por meio de cromatografia de camada fina. A invenção tem o intervalo de teste

eficaz de detergente na gasolina (amina e amida poliofina, amina poliéter) de 20-500 mg/L. [7]

A patente brasileira PI0400082-0A de 21 de janeiro de 2004 descreve um método analítico para a identificação e quantificação de aditivos detergentes e dispersantes em uma matriz de hidrocarboneto líquida através da cromatografia líquida de desempenho elevado de fase reversa (HPLC) e cromatografia líquida de permeação em gel (GPC). Duas e/ou três colunas de GPC são utilizadas. Essas colunas são preferencialmente 100Å, 3 microns, colunas de 300 x 7,5 mm conectadas empregando, por exemplo, 0,17 mm de diâmetro interno. Detector de UV-VIS seguido por um detector de fluorescência (FLD) e opcionalmente conduzindo a um detector de índice de refração (RID) ou a um detector de dispersão de luz evaporativa (ELSD) são utilizados. A amostra passa pelo sistema de pelo menos um detector para obtenção de um cromatograma. Sinais de um padrão de pacote de aditivos conhecidos em uma matriz de hidrocarbonetos são comparados a um sinal da amostra de combustível, de modo determinar as identidades e/ou concentrações de todos os pacotes de aditivos na amostra de combustível. [8]

Existe também uma patente canadense 2132806 de 23 de setembro de 1994 que utiliza a técnica de cromatografia de permeação em gel ou cromatografia de exclusão de tamanho (GPC e/ou SEC) para determinação quantitativa de aditivo detergente em gasolina. Uma coluna de GPC (100 a 500 Å com tamanho de partícula de 5 microns), uma fase móvel que tenha uma viscosidade semelhante da amostra de combustível e um detector de índice de refração foram utilizados nessa invenção. Esta patente mostrou que cada aditivo presente no combustível apresenta um pico característico e sendo possível identificar o aditivo e possível então quantificá-lo. [9]

Ainda em processo de patenteamento, a metodologia intitulada “*Processo para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para a realização do ensaio*” (2012), propõe um ensaio simples, rápido, de fácil execução e seguro para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em campo. [10]

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de método para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas, utilizando a cromatografia de exclusão por tamanho, mas com detector convencional de índice de refração, através da pré-concentração da gasolina (resíduo da destilação).

EXPERIMENTAL

1.1 Amostras

Foram preparadas amostras de referência de gasolina comum tipo C com três aditivos, G, T e W, disponibilizados pela ANP, nas concentrações de aproximadamente 50, 100, 200 e 400 mg/kg para preparação das curvas analíticas.

1.2 Pré-concentração

Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de destilação atmosférica pelo método ASTM D86 para concentração dos aditivos. O resíduo obtido no final da destilação foi lavado e diluído em tetrahidrofurano (THF), marca TEDIA, de modo a se obter um volume final de 5 mL.

O teste ASTM D86 é realizado medindo-se 100 mL de amostra da gasolina com o auxílio de uma proveta graduada que é, então, vertida para um balão de destilação de vidro especial, que é submetido a aquecimento, sob condições controladas, para destilação. Com este aquecimento, os vapores do produto passam por um tubo condensador e são recuperados em uma proveta de vidro de 100 mL. Usualmente, registram-se as temperaturas de ponto inicial de ebulição, dos 10%, 50%, 90% recuperados, do ponto final de ebulição e mede-se o volume do resíduo obtido ao final da destilação (ASTM D86).

1.3 Análise de GPC

Foi realizada a análise de cromatografia de exclusão por tamanho (ou cromatografia de permeação em gel) nas amostras pré-concentradas. Foi utilizada uma coluna PHENOGEL 50 (PHENOMENEX), faixa de peso molecular de 100 até 3000 (segundo o catálogo do fabricante). Temperatura: 40°C. A fase móvel utilizada foi THF (marca TEDIA). Fluxo: 1,0 ml/min. Volume injetado: 200 ul. Foi utilizado um detector de índice de refração marca WATERS, modelo W2410. Sensibilidade: 256. Fator de escala: 80. Polaridade positiva. O tempo de cada análise foi de aproximadamente 20 minutos.

RESULTADOS

A determinação da curva de destilação de gasolinas (ASTM D 86) é mandatória e realizada rotineiramente no monitoramento da qualidade deste combustível. Os aditivos presentes nas gasolinas aditivadas deverão necessariamente permanecer no resíduo da destilação, em função de sua menor volatilidade devido ao seu maior peso molecular médio, polaridade e estabilidade térmica. Este processo leva ao aumento de sua concentração no resíduo, na medida em que o volume total é reduzido de 100 ml para cerca de 2 ml, facilitando a sua detecção.

O resultado da análise cromatográfica por exclusão por tamanho de amostras de gasolinas contendo originalmente 50-200 mg/kg de aditivos, cujo resíduo da destilação ASTM D 86 concentrou-os até 20 vezes, utilizando detector de índice de refração é mostrado na Figura 1.

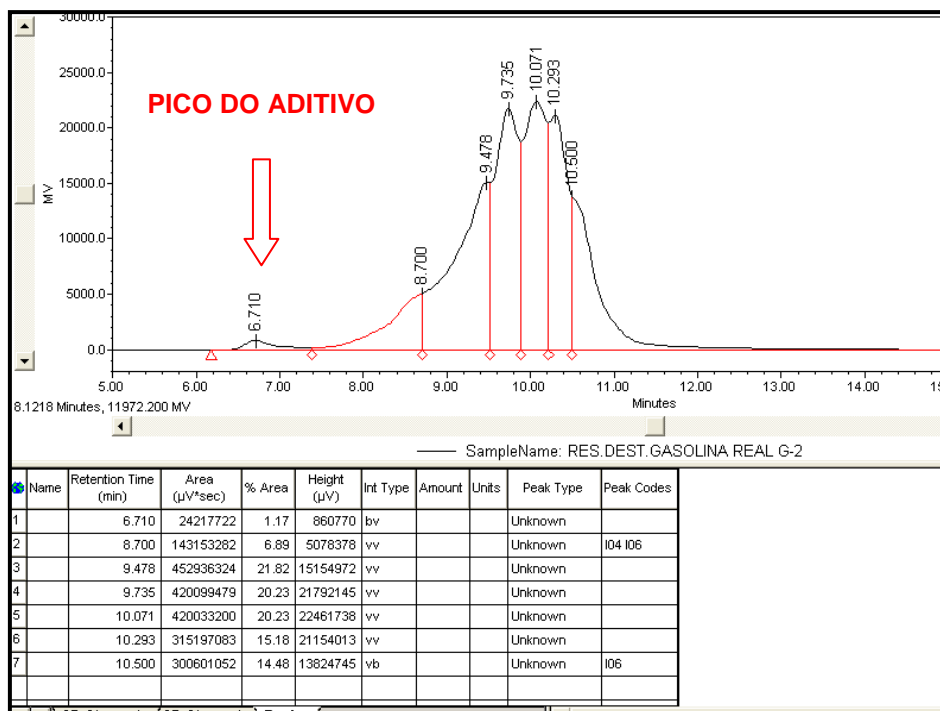


Figura 1 - Cromatograma típico de análise cromatográfica por exclusão por tamanho (GPC) do resíduo da destilação ASTM D 86 de amostra de gasolina contendo originalmente 400 ppm de aditivos. Condições de análise: Coluna PHENOGEL 50; Temperatura de análise: 40°C; Fase móvel utilizada: THF (marca TEDIA); Fluxo: 1,0 ml/min; Volume injetado: 200 uL; Detector de índice de refração; Tempo de análise 15 minutos.

Os três aditivos fornecidos pela ANP, G, T e W são detectados no mesmo tempo de retenção, conforme observado na figura 2. Os resíduos obtidos na destilação D86 para o aditivo G de concentração final 9420 mg/kg (concentração inicial 471mg/kg), para o aditivo T de concentração final 9300 mg/kg (concentração inicial 465 mg/kg) e para o aditivo W de concentração final 9480 mg/kg (concentração inicial 474 mg/kg) foram submetidos à análise de GPC e o sinal correspondente aos aditivos é confirmado no tempo de retenção de aproximadamente 6.7 minutos.

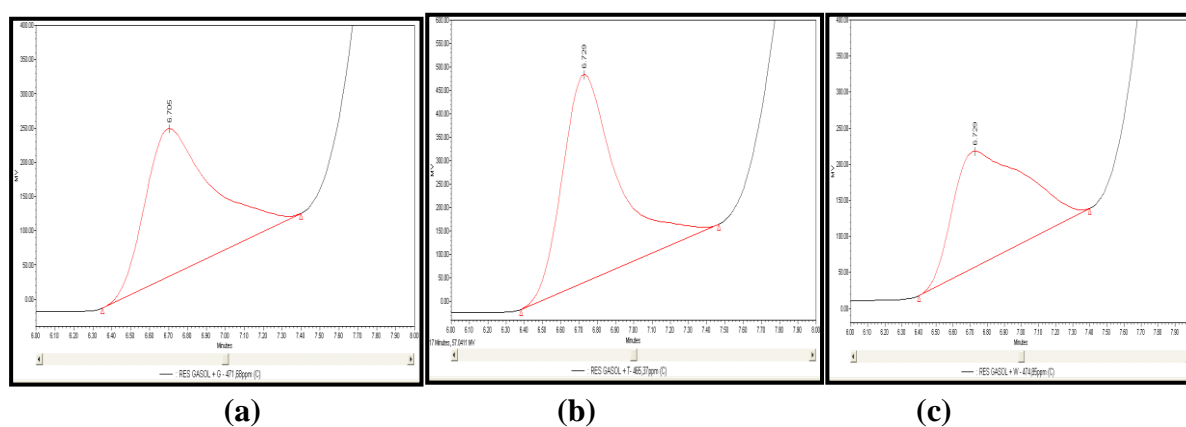


Figura 2 – Picos dos respectivos aditivos obtidos na análise de GPC: (a) aditivo G, (b) aditivo T e (c) aditivo W

2.1 Preparação da curva analítica

Na tabela 1 são apresentadas as concentrações das amostras de gasolina preparadas com cada aditivo fornecido pela ANP e as concentrações correspondentes a um enriquecimento de 20 vezes da concentração do aditivo. Este enriquecimento foi obtido pela etapa da destilação D86, já que são utilizados 100 mL de gasolina cujo resíduo resultante foi diluído até 5 ml com THF. As amostras de concentração enriquecida foram submetidas à análise de GPC.

Tabela 1 – Concentrações das amostras para confecção das curvas analíticas

G		T		W	
Concentração de aditivo (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo (mg/kg)	Concentração de aditivo (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo (mg/kg)	Concentração de aditivo (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo (mg/kg)
48,1	962	58,5	1170	61,8	1236
104,2	2084	112,1	2242	101,5	2030
201,8	4036	214,5	4290	209,3	4186
471,7	9434	465,4	9308	474,8	9496

Na figura 3 são apresentados os cromatogramas obtidos pela análise de GPC das amostras de gasolina pré-concentradas com o aditivo T. Observa-se um crescimento do pico e conseqüentemente da sua área de acordo com o aumento da concentração de aditivo presente, o que torna este método potencialmente adequado para a determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas. A figura 4 apresenta as curvas analíticas obtidas para cada aditivo nas amostras pré-concentradas.

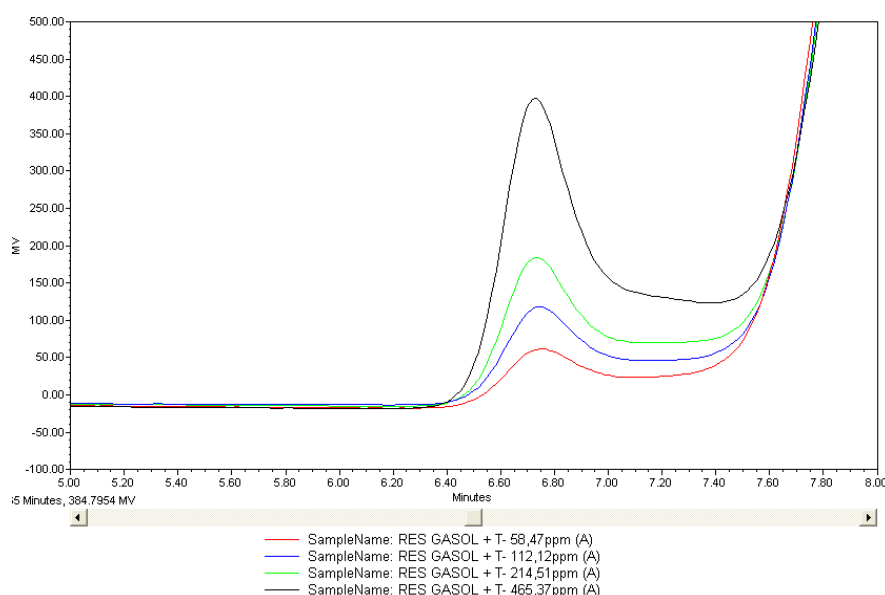


Figura 3 – Overlay das amostras de gasolina pré-concentradas com aditivo T.

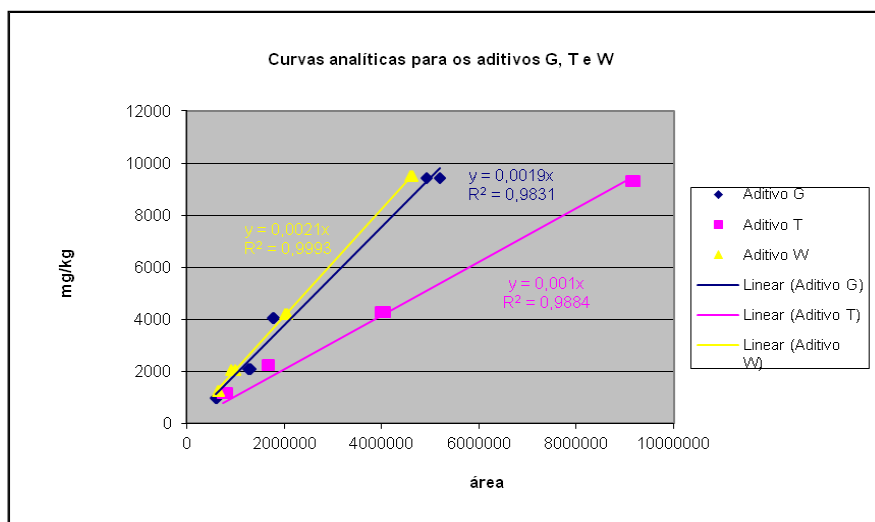


Figura 4 – Curvas analíticas obtidas pelas amostras de referência.

Observa-se que os aditivos G e W se comportam de maneira semelhante, visto que os coeficientes angulares são muito parecidos. Já o aditivo T apresentou coeficiente angular muito diferente dos outros dois. Desta forma, é fundamental saber, anteriormente à análise de GPC, qual aditivo foi adicionado à gasolina para então quantificá-lo com exatidão utilizando a curva analítica apropriada.

2.2Aplicação do método

Foram preparadas, com os três aditivos fornecidos pela ANP, outras amostras de referência de gasolinas aditivadas em concentrações na faixa de 126 a 374 mg/kg, da ordem de grandeza das utilizadas na aditivação das gasolinas reais. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 9. Com exceção das análises das amostras W 139-1 e W 139-2, todas as outras foram realizadas sob condições de repetitividade, pois se utilizou o mesmo resíduo da destilação D86 (mesma amostra pré-concentrada) para a análise de GPC, sendo 11,2% o valor do maior desvio padrão relativo obtido. A análise da amostra W foi realizada sob condições de reprodutibilidade e o desvio padrão relativo obtido foi de 10,5%.

Em relação à diferença entre o resultado obtido pela curva de calibração correspondente a cada aditivo e o valor de referência calculado no preparado da amostra, encontrou-se um erro relativo de até 19%. Esse erro pode ser atribuído às várias etapas do método, que não puderam ser otimizados neste trabalho.

Tabela 2 – Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolina aditivadas de referência

Código da amostra	Concentração de aditivo na gasolina (mg/Kg)	Concentração de aditivo após destilação D86 (mg/Kg)	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração de aditivo no resíduo obtida pela curva correspondente no método proposto (a) (mg/Kg)	Média da concentração de aditivo no resíduo obtida pela curva correspondente (mg/Kg)	Desvio Padrão relativo (%)	Média da concentração de aditivo na gasolina obtida pela curva correspondente (mg/Kg)	Erro relativo (%) (b)
G 169-1	169	3380	6.795	2040158	3876	3850	1,0	192	13,9
G 169-1	169	3380	6.798	2012162	3823				
G 256-1	256	5120	6.768	2966176	5636	5434	5,3	272	6,1
G 256-1	256	5120	6.769	2753665	5232				
W 139-1	139	2780	6.786	1653241	3306	3079	10,4	154	10,8
W 139-2	139	2780	6.785	1425320	2851				
T 126-1	126	2520	6.755	1977241	1977	2036	4,1	102	-19,2
T 126-1	126	2520	6.752	2094990	2095				
T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4
T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106				
T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2
T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444				
T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832				
T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6
T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053				
T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432				

T 374-1	374	7480	6.721	7634674	7635				
						7108	10,5	355	-5,0
T 374-1	374	7480	6.727	6581019	6581				

(a) Resultado obtido pela curva correspondente ao aditivo analisado.

(b) O erro relativo é a diferença entre o valor obtido (experimentalmente) e o “valor de referência” dividido pelo “valor de referência”.

Na figura 5 são apresentados os cromatogramas obtidos dos resíduos da destilação de duas amostras reais de gasolinas aditivadas de concentração de aditivos desconhecida, de uma amostra de gasolina preparada com 200 ppm de aditivo W e de um branco (gasolina sem aditivo). Observa-se que para as duas amostras reais analisadas a presença do aditivo foi confirmada.

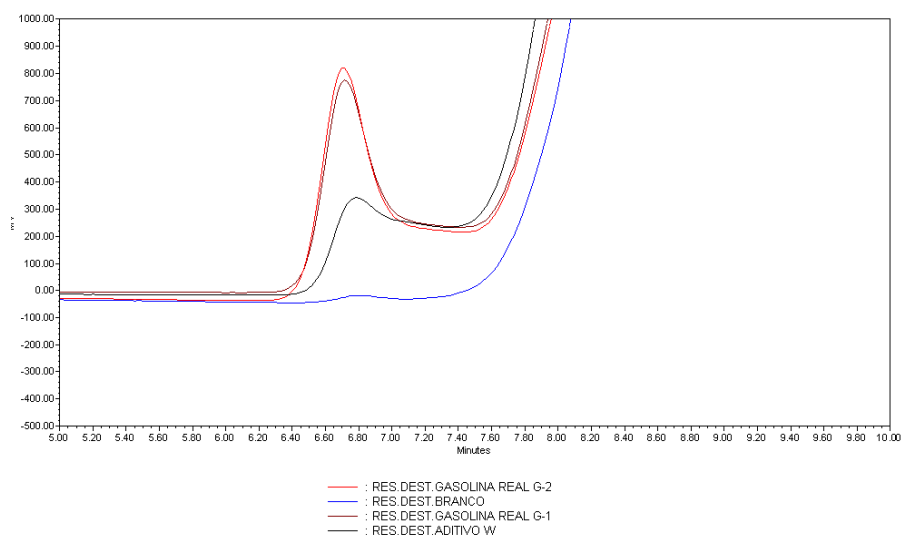


Figura 5 – Cromatogramas de GPC de amostras de gasolinas sem aditivo (azul), com 200 ppm de aditivo W (preto) e duas outras G1 e G2 (vermelho e vinho), de concentração desconhecida originalmente.

O método foi aplicado em 10 (dez) amostras reais de gasolina sem aditivos e em 18 (dezoito) amostras reais de gasolina com aditivos, ambas coletadas em postos revendedores no período de fevereiro a março de 2012. Nas tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados obtidos dessas amostras.

Os resultados (tabela 3) das amostras de gasolina sem aditivo (brancos) apresentaram um pequeno sinal no tempo de retenção referente ao tempo de eluição dos aditivos, os quais ainda não tiveram sua composição identificada e cujas áreas corresponderam a valores menores que 11 mg/kg na amostra original [exceto para uma delas, cuja concentração foi 18 mg/kg (referente ao aditivo W)]. Para que o método proposto seja utilizado em seu atual estágio, deverá ser estabelecido, pela ANP, limite de concentração de aditivos detergentes/dispersantes acima do valor dos brancos, limite este que deverá garantir que os efeitos causados na gasolina possam ser considerados satisfatórios.

Observa-se na tabela 4 que, das 18 amostras de gasolinas reais aditivadas analisadas, 2 (GCA 05 e 11) apresentaram concentração de aditivo menor que 10 mg/kg (concentração na amostra original referente ao aditivo W), assim como 03 delas (GCA 06, 10 e 27) apresentaram valores muito menores do que as demais, indicando a possibilidade de que essas gasolinas estejam sendo comercializadas sem os aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais. Com isso, essas gasolinas, além de não resultarem em benefícios aos motores dos veículos, também causam prejuízos ao consumidor, já que seus preços são normalmente maiores dos que as gasolinas comuns não aditivadas.

Com exceção das amostras já citadas e das GCA 31 e 32, todas as outras apresentaram concentrações de aditivos maiores que 200 mg/kg para o aditivo G e W e maiores que 100 mg/kg para o aditivo T, confirmando a presença de aditivos.

Tabela 3 - Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas comum reais, supostamente sem aditivos

Código da amostra	Data da injeção	Concentração de aditivo na amostra (mg/Kg)	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração de aditivo obtida pela curva "G" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "T" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "W" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "G" na amostra original (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "T" na amostra original (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "W" na amostra original (mg/Kg)
GCC 16	03/03/2012	0	6.8	78395	149	78	165	7	4	8
GCC 17	03/03/2012	0	6.7	75160	143	75	158	7	4	8
GCC 19	03/03/2012	0	6.8	168768	321	169	354	16	8	18
GCC 21	03/03/2012	0	6.8	101462	193	101	213	10	5	11
GCC 27	03/03/2012	0	6.8	58646	111	59	123	6	3	6
GCC 28	06/03/2012	0	6.8	52231	99	52	110	5	3	5
GCC 32	06/03/2012	0	6.7	48503	92	49	102	5	2	5
GCC 33	06/03/2012	0	6.8	79376	151	79	167	8	4	8
GCC 35	06/03/2012	0	6.9	88000	167	88	185	8	4	9
GCC 40	08/03/2012	0	6.8	99843	190	100	210	9	5	10

Tabela 4 – Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas aditivadas reais de concentrações desconhecidas

Código da amostra	Data da injeção	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "G"(mg/Kg)	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "T"(mg/Kg)	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "W" (mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "G"(mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "T"(mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "W"(mg/Kg)
GCA 04	03/03/2012	6.7	3092404	5876	3092	6494	294	155	325
GCA 05	03/03/2012	6.8	97401	185	97	205	9	5	10
GCA 06	03/03/2012	6.7	391591	744	392	822	37	20	41
GCA 08	06/03/2012	6.8	2257003	4288	2257	4740	214	113	237
GCA 10	06/03/2012	6.8	332223	631	332	698	32	17	35
GCA 11	06/03/2012	6.7	49598	94	50	104	5	2	5
GCA 24	17/03/2012	6.8	2408032	4575	2408	5057	229	120	253
	27/03/2012	6.8	2191228	4163	2191	4602	208	110	230
GCA 25	17/03/2012	6.7	4443237	8442	4443	9331	422	222	467
	27/03/2012	6.7	4481161	8514	4481	9410	426	224	471
GCA 26	17/03/2012	6.8	2505297	4760	2505	5261	238	125	263
	27/03/2012	6.8	3025466	5748	3025	6353	287	151	318
GCA 27	17/03/2012	6.8	609379	1158	609	1280	58	30	64
	27/03/2012	6.8	866781	1647	867	1820	82	43	91
GCA 28	28/03/2012	6.7	2447851	4651	2448	5140	233	122	257
	28/03/2012	6.7	2025643	3849	2026	4254	192	101	213
GCA 30	28/03/2012	6.7	4511640	8572	4512	9474	429	226	474

	28/03/2012	6.7	3950685	7506	3951	8296	375	198	415
GCA 31	28/03/2012	6.8	1144585	2175	1145	2404	109	57	120
	28/03/2012	6.8	1095680	2082	1096	2301	104	55	115
GCA 32	28/03/2012	6.7	1063246	2020	1063	2233	101	53	112
	28/03/2012	6.7	1010914	1921	1011	2123	96	51	106
GCA 33	28/03/2012	6.8	2511665	4772	2512	5274	239	126	264
	28/03/2012	6.8	2486332	4724	2486	5221	236	124	261
GCA 36	28/03/2012	6.7	2782017	5286	2782	5842	264	139	292
	28/03/2012	6.7	3398337	6457	3398	7137	323	170	357
GCA 37	28/03/2012	6.8	2692116	5115	2692	5653	256	135	283
	28/03/2012	6.8	2481277	4714	2481	5211	236	124	261
GCA 38	28/03/2012	6.7	2561745	4867	2562	5380	243	128	269
	28/03/2012	6.7	2501901	4754	2502	5254	238	125	263

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares demonstram que o enriquecimento da concentração dos aditivos pelo ensaio de destilação D86, método integrante da rotina das análises de gasolinas, viabiliza a análise dos aditivos na faixa de concentração nas gasolinas, por cromatografia por exclusão por tamanho, com detector convencional de índice de refração.

O método demonstra ser muito promissor, pela facilidade de execução, vindo suprir uma lacuna, pela inexistência de método específico para tal finalidade. No entanto, para obtenção de resultados mais precisos e exatos, as etapas do método necessitam ser otimizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] ASTM D86/11b Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (2011).
- [2] Resolução ANP N°38 de 09 de dezembro de 2009 (DOU 10 de dezembro de 2009). Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 26 de maio de 2012.
- [3] Jornal Brasilcom em ação. Ano II (janeiro a junho de 2011), N° 5 Página 4. Fonte: http://www.brasilcom.com.br/informativos/janeiro_junho_2011.pdf. Acesso em 26 de maio de 2012.
- [4] Medeiros, A. R. B. Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília. 2009.
- [5] Petrobras Distribuidora. Produtos Automotivos: Gasolina Aditivada. Fonte: <http://www.br.com.br>. Acesso em 03 de setembro de 2011.
- [6] Colaiocco, S.; Lattando, M. Determination of Additives in Gasoline by SEC Coupled to a Light-Scattering Detector-Chemometrics Application. J. High Resol. Chromatogr. VOL. 18, JUNE 1995.
- [7] Mingxing, F.; Guoqing, L.; Lili, W. Patente chinesa CN 1673737A intitulada “Method for separating and measuring cleaning agent in gasoline”. 2004.
- [8] Fedorova, G. V. Patente brasileira PI0400082-0A intitulada “Método analítico para detecção e quantificação de aditivos de combustível”. 2004.
- [9] Brauer, S. J.; Miin, T. T. Patente canadense 2132806 intitulada “Method for quantitatively determining detergent fuel additives in fuel samples”. 1994.
- [10] Gimenes, C.; d’Avila, L.A. Patente em fase de depósito intitulada “Processo para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para a realização do ensaio”. 2012.

Apêndice B. Trabalho apresentado em congresso e publicado em revista. O resumo expandido “*Caracterização de aditivos detergentes/dispersantes de gasolinas por termogravimetria*” foi apresentado em forma de pôster no Congresso Brasileiro de Análises Térmicas e Calorimetria nos dias 18 a 20/04/2016 e o artigo “*Characterization of fuel detergent-dispersant additives by thermogravimetry*” foi publicado em dezembro de 2016 na revista *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (DOI : 10.1007/s10973-016-6035-0).

Characterization of Fuel Detergent-Dispersant Additives by Thermogravimetry

Amanda Pereira Franco dos Santos^{a,b}, Kissya Kropf da Silva^b, Luiz Antonio d’ Avila^{a,b} and Jo Dweck^a

^aEngineering Program in Chemical and Biochemical Processes, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brazil

^bFuel and Oil Products Laboratory, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brazil

apfranco@eq.ufrj.br; kissyakropf@gmail.com; davila@eq.ufrj.br; dweck@eq.ufrj.br.

Corresponding Author: apfranco@eq.ufrj.br

Tel.: 55 21 3938 8794

Abstract

Detergent-dispersant additized gasoline helps to keep engines clean, inhibits the formation of gum and sludge in the combustion process, and reduces the emissions of contaminants to the atmosphere. In this study a new procedure using thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC) was developed to identify the presence of four commercial detergent-dispersant additives used in gasoline in Brazil using sealed aluminum pans with small holes and pinholes and an inert ambient. It was found that when pinholes of the same diameter were used, it was possible to distinguish the additives more accurately. The thermal decomposition temperatures of the active components of each additive were mainly identified by TG and DTG. The results indicate that the active components of additives T and Y are similar, but that their content is slightly different. They can be rapidly and easily distinguished from additives W and G, which allows their quantification by size-exclusion chromatography in real samples of Brazilian gasoline to which they may have been added.

Keywords: Characterization, Additives, Gasoline, TG and DTG.

Introduction

Environmental concerns about gas emissions have driven improvements in the quality control of fuels. Following the example of other countries, including the USA, which in 1996 introduced the requirement for detergent additives to be added to gasoline to reduce emissions of pollutants from automotive vehicles, the Brazilian Oil, Gas and Biofuels Regulatory Agency (ANP), passed a regulation in 2013 (ANP Resolution 40/2013) that sets the specifications for gasoline for phase L-6 of the Automotive Vehicle Air Pollution Control Program (PROCONVE) and the rules for the use of detergent-dispersant additives in this fuel [1-3]. This Resolution requires up to 5.000 mg kg⁻¹ detergent-dispersant additives to be added to Brazilian gasoline as of July 2017, with a view to keeping engines clean and reducing the formation of gum and sludge during the combustion process [2-5].

The detergent additives act via polar terminal groups. They generally contain nitrogen, which adheres to metal surfaces, forming a protective film that prevents the formation of residues on the internal surfaces of engines. Dispersant additives contribute to the dispersion of the particles that enter the engine via the air, fuel, or lubricant, keeping them suspended as solids and finally dispersing them, thereby preventing the build-up of deposits [6-8]. The benefits of using these compounds include a 3% reduction in fuel consumption, a 60-70% reduction in deposit formation, a 50-60% reduction in carbon monoxide and hydrocarbon emissions, and a 20% reduction in nitrogen oxide emissions [1, 2].

According to Danilov, Colaiocco & Lattanzio and Silin *et al.*, the active ingredients of detergent additives may include amines, amides, amine-amides, alkenyl succinimides, polybutene amines, or other compounds, dissolved in mineral oils [6, 8, 9].

As the composition of detergent-dispersant additives is often a trade secret, few methods for characterizing them were encountered in the literature. Pimentel *et al.* have developed a method for identifying and quantifying the detergent-dispersant additives present in Brazilian gasoline (G, T, W and Y, provided by Brazilian Oil, Gas and Biofuels Regulatory Agency (ANP)) that involves concentrating them using the ring oven technique then using near-infrared hyperspectral imaging for their analysis [2]. Santos and Santos & d'Avila have used size-exclusion chromatography to identify and quantify the detergent-dispersant additives G, T and W, also provided by ANP, in Brazilian gasolines [4, 5].

Colaiocco & Lattanzio have described a method for identifying and quantifying amide detergents using size-exclusion chromatography [8]. Patents CN1673737A, PI0400082-0A, and CA2132806A1 propose methods for separating and identifying detergent-dispersant additives in gasoline by thin-layer chromatography and size-exclusion chromatography [10-12]. Pinto *et al.* have used of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of hydrogen (¹H NMR) along with principal component analysis (PCA) and Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA) to differentiate between common gasoline (CG) and additized gasoline (AG). The methodology allows to detect the presence of additives used in commercial gasolines and can be an important tool for quality control of the product [13]. Thermoanalytical techniques can be used on a wide range of materials, and are being employed in a broad range of applications thanks to the great potential they have demonstrated [14, 15].

This study used thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC) to distinguish detergent-dispersant additives in real Brazilian gasoline samples. It is designed to determine the contents and specific thermal volatilization and/or decomposition temperatures of the active components and solvents used in commercial gasoline additives, mainly by TG and DTG, which are a function of their chemical composition and structure.

This novel method could be used in the quality control of gasoline additives and is a first step towards the development of new official monitoring procedures for additized gasoline quality control in Brazil and worldwide, as well as for future research into their quantification by size-exclusion chromatography, the method proposed by Santos and Santos & d'Avila. The complete characterization will also depend on the method being developed by the authors for the calculation of their respective concentrations in gasoline, since the quantity of active components and solvents differs in each commercial additive, as shown in this paper.

Materials and Methods

Four detergent-dispersant additives (G, T, W and Y) provided by ANP were analyzed by TG, DTG, and DSC using a TA Instruments thermal analyzer, model Q600. Samples with masses of the order of 7 mg were placed in aluminum pans, which were then sealed with a lid that had a hole bored manually into it measuring around 0.5 mm in diameter. When these kinds of pans and lids are used, as the temperature increases the space above the liquid sample is progressively saturated by the gases of the more volatile components, which are only released to the external environment when their vapor pressure is practically equal to atmospheric pressure (101325 N m^{-2}), causing a corresponding mass loss, which can be measured by TG. The smaller the diameter of the hole, the closer to atmospheric pressure the vapor pressure of the accumulated gas must be to escape from inside the pan and the better the separation of the different gases released by volatilization or temperature decomposition (pyrolysis) of the components of a sample [14].

The mass loss rate at a specific temperature is measured by the respective DTG curve value, and different DTG peaks usually indicate the same product being volatilized or decomposed, or, in the case of organics, a group of the same type of compounds with different molecular weights. The difference of the residual masses measured in the TG curves between the limits of the DTG peaks corresponds to the total mass lost during its occurrence. Usually, for a group of the same type of organic compounds, the higher the chain length and/or the molecular weight of the liquid component, the higher its respective volatilization or pyrolysis temperature, which can be used to compare qualitatively some of the characteristics of the components of a sample, when released in this way [14].

Thus, to improve the reproducibility of volatilization or decomposition temperatures of the same components, the analyses were also done in hermetically sealed Tzero pans (TA Instruments) with identical laser-cut pinholes of less than 0.1 mm in their lids. For all the analyses, the heating rate used was $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from ambient temperature to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ and the

flow rate of the carrier gas, nitrogen, was 100 mL min^{-1} . The TG, DTG, and DSC curves were obtained and analyzed using TA Instruments Universal Analysis data processing software.

Results and Discussion

Figure 1 shows the TG, DTG, and DSC curves obtained for additive G, showing typical behavior for the four additives. All the results indicate the existence of two separate stages of mass loss at distinct temperature ranges. It seems that at the lower temperature range – up to about $300 \text{ }^\circ\text{C}$ – a mineral oil, which acts as a solvent is being volatilized, while at a much higher temperature range, the active components or agents of the respective additives are volatilized and/or decomposed.

According to Danilov, Colaiocco & Lattanzio and Silin *et al.*, the active ingredients of detergent additive packages may include amines, amides, amine-amides, alkenyl succinimides, polybutene amines, or other compounds, dissolved in mineral oils [6,8,9]. This explains why mass was lost in two stages in the thermal analyses shown in Figure 1 and indicates that the additives are different organic substances than the solvents, which are volatilized at a lower temperature range.

Figure 1 also shows that additive G's first stage of endothermic mass loss occurred up to $298 \text{ }^\circ\text{C}$, as seen in the respective DSC curve. The second stage, also endothermic, occurred between 300 and $500 \text{ }^\circ\text{C}$, which was due to the thermal decomposition of the fraction with a higher molecular weight, corresponding to the active component of the additive, as this has a high molecular weight. According to Santos & d'Avila, Danilov and Colaiocco & Lattanzio, the active components of the additives have a higher molecular weight [4,6,8], as confirmed by their thermal decomposition curves. It is important to note that this was seen in all the thermal decomposition TG and DTG curves of the additives under analysis.

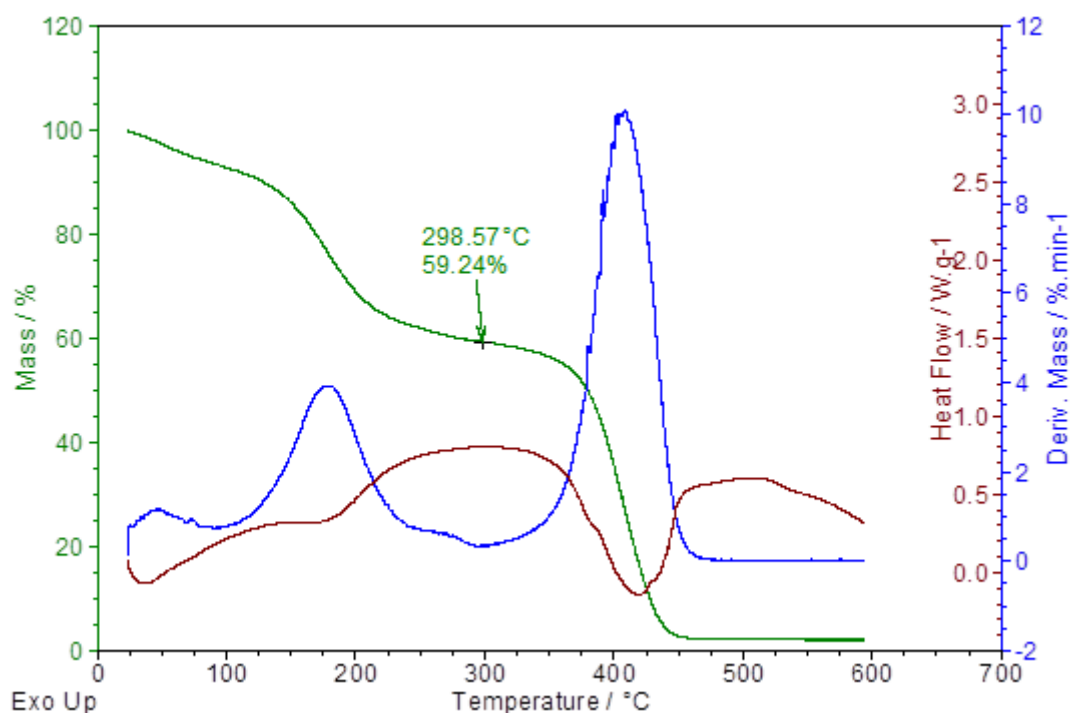


Fig.1 TG (green), DTG (blue), and DSC (red) curves for additive G using aluminum pans sealed with a lid with a manually bored hole of about 0.5 mm in diameter.

It can be observed from Figure 1 that the active component of additive G is stable at high temperatures and the same goes for the other three additives. According to Danilov and Silin *et al.*, the latest multifunctional additives have to meet strict requirements; in particular, they must show high thermal stability to allow for effective engine operation at temperatures up to 200–300°C [6,9].

In Figure 2, the TG and DTG curves of all the additives tested are superimposed for comparative purposes. The active components of additives G and W began their mass loss at similar temperatures (287 and 298 °C), but at a lower temperature than samples T and Y, which started to lose mass at practically the same temperature (312 and 313°C). The TG curves of the active components of additives T and Y look similar, but their DTG curves do not, due to different mass losses attributed to solvents. Santos & d'Avila found that additive T behaved differently from additives W and G, using the atmospheric distillation technique for the pre-concentration of the additives followed by analysis by size exclusion chromatography with a conventional refractive index detector, while Pimentel *et al.* found the same similarities using near-infrared spectroscopy with the partial least-squares model [4, 2].

As was discussed previously, in order to compare the temperature ranges at which each stage of mass loss took place more easily and accurately (especially the active components, to identify whether they were the same or not), the analyses were repeated under the same operational conditions, but using Tzero pans (TA Instruments) hermetically sealed with identical laser-cut pinholes of less than 0.1 mm in their lids. The new TG and DTG curves for additives G are shown in Figure 3 and superimposed against the earlier results. With the smaller pinhole diameter, mass losses occurred at higher temperature ranges and, according to their respective DSC curves, with higher enthalpies of transformation.

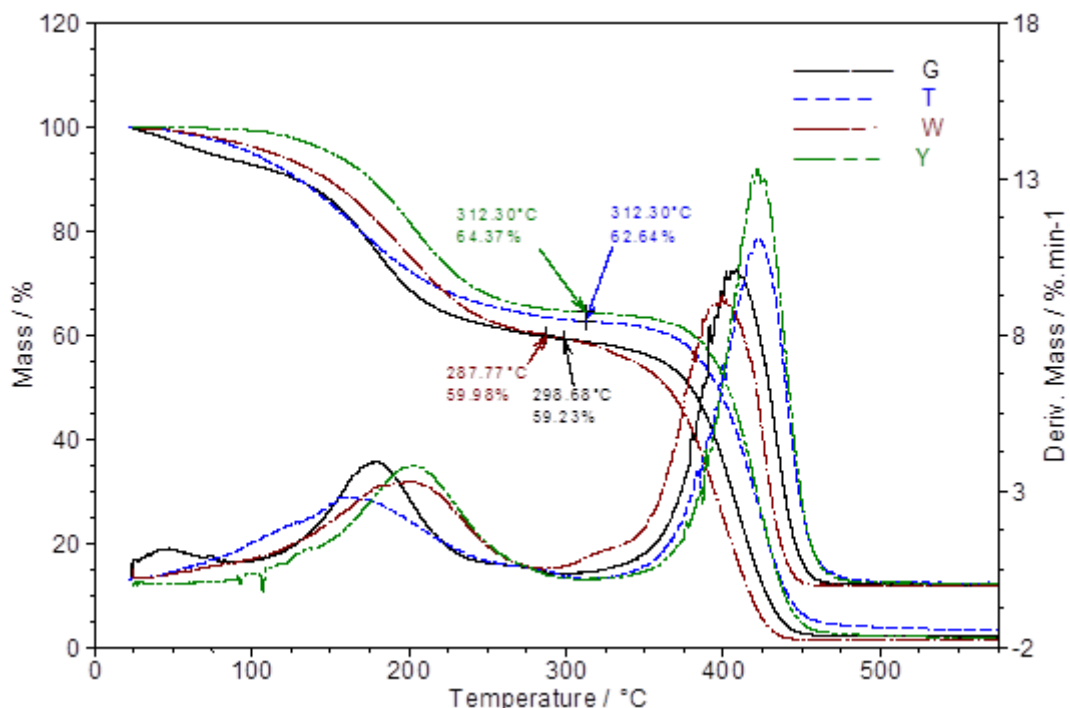


Fig.2 TG and DTG curves for additives G, T, W, and Y based on the initial mass of each sample using hermetic aluminum pans with manual pinholes of around 0.5 mm.

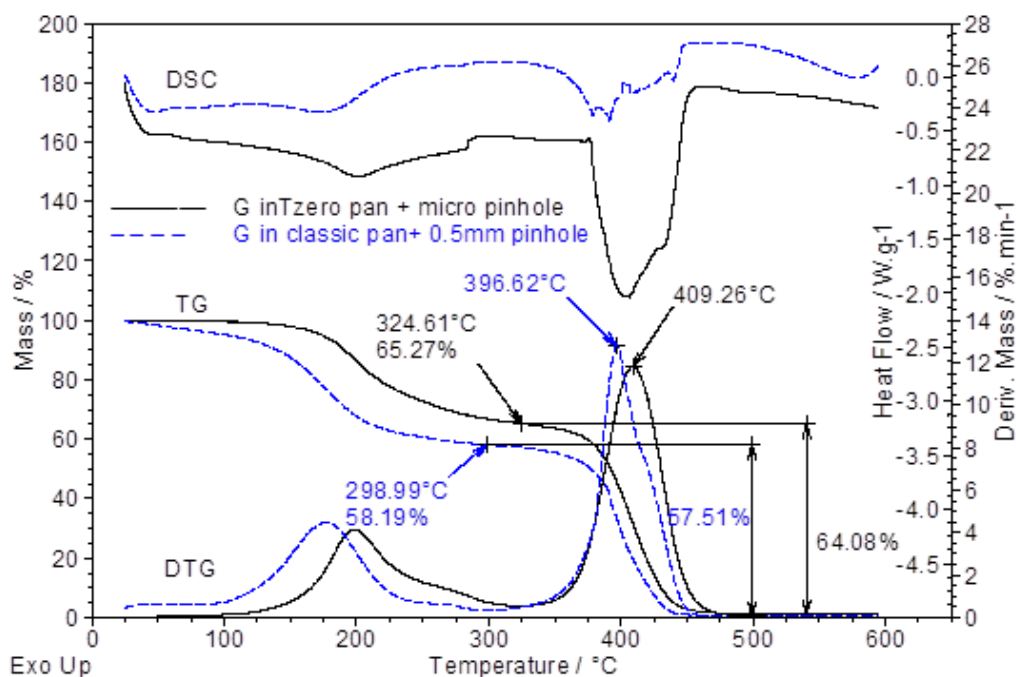


Fig.3 TG, DTG, and DSC curves for additive G using pans with manual pinholes of around 0.5 mm diameter and using Tzero pans with identical laser-cut pinholes.

With a smaller pinhole, the internal pressure is higher, raising the volatilization and cracking temperatures of the additive components. The pans with identical pinholes also provided identical operational conditions and therefore more reliable comparative data, which

was not the case of the pans with manual pinholes, as shown in Figure 2 [14, 15]. Therefore, the pans with identical pinholes were used in the next experiments and will be used in future research, since they provide greater accuracy and precision of results.

Figure 4 shows the TG and DTG curves for additives G, T, W, and Y obtained using hermetic aluminum Tzero pans with a laser-cut pinhole in the lid. It can be seen that the DTG peaks relating to the mass loss of the active ingredients in additives T and Y are the same, but that their content is slightly different, as shown in the respective TG curves. For additives W and G, the mass loss attributed to the active components is slightly different, showing again the similarity between additives W and G and between additives T and Y, by thermogravimetry, as Santos & d'Avila and Pimentel *et al.* previously showed. It indicates that additives W and G have a similar chemical composition and can be distinguished from additives T and Y. The investigation of the chemical properties of these additives was not the purpose of this paper, which was only designed to develop a procedure to easily distinguish them.

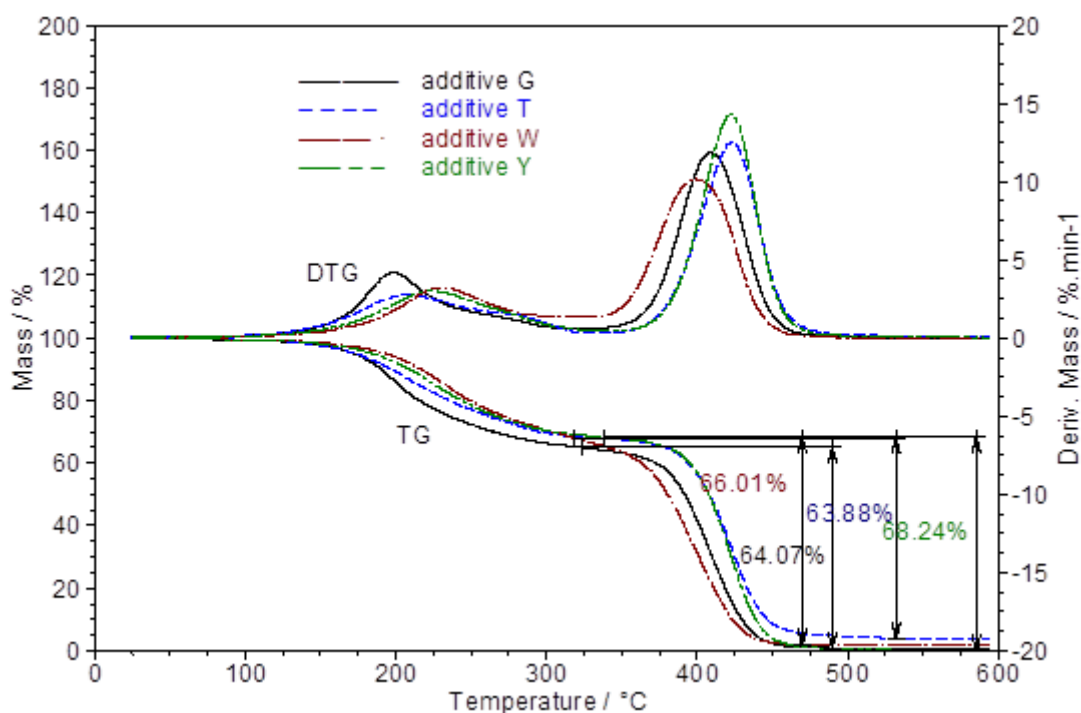


Fig.4 TG and DTG curves for additives G, T, W, and Y based on the initial mass of each sample obtained using hermetic aluminum Tzero pans with a laser-cut pinhole in the lid.

Conclusions

- The thermal analyses of the additives using hermetic aluminum pans with identical and lowest pinhole diameters enabled a better separation of the stages of mass loss of the solvents and active ingredients present in the additives.
- The use of identical laser-cut pinholes of a smaller diameter than the hand-made ones, whose sizes also varied slightly, permitted the analysis and separation of the

components to be performed under identical conditions, enabling a more accurate comparison of the additives' respective components.

- The active components of additives T and Y are similar, but their content is slightly different. They can be rapid and easily distinguished from additives W and G by using the developed procedure, which allows their quantification by size-exclusion chromatography in commercial Brazilian gasoline samples, to which they may have been added.

References

[1] Fedorova AV, Krylov IF, Emel'yanov VE, Nikitina EA. Detergent additives to automotive gasolines. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2006;42:1.

[2] Pimentel MF, Honorato FA, Pasquini C, Rohwedder JJR., Silva MPF, Brito LR. Determination of detergent and dispersant additives in gasoline by ring-oven and near infrared hyperspectral imaging. *Analytica Chimica Acta*. 2015;863:9

[3] ANP Resolution N°40. 2013. <http://www.anp.gov.br>. Accessed 08 April 2016.

[4] Santos APF, d' Avila LA. Análise de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas por Cromatografia de exclusão por tamanho [Analysis of detergent/dispersant additives in gasolines by size-exclusion chromatography]. *International Symposium of Automotive Engineering (SIMEA)*. 2012.

[5] Santos APF. Desenvolvimento de métodos para separação e identificação semiquantitativa do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina [Development of methods for the separation and semi-quantitative identification of biodiesel and/or vegetable oil in diesel and additives in gasoline]. Master's Dissertation. Escola de Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

[6] Danilov AM. Progress in Research on Fuel Additives (Review). *Petroleum Chemistry*. 2015;55:169-3.

[7] Medeiros ARB. Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva [Use of ATR/FTIR and FT-NIR associated with chemometric techniques for the quantification of additives in automotive gasoline]. Master's Dissertation. Instituto de Química da Universidade de Brasília. 2009.

[8] Colaiocco S, Lattanzio M. Determination of additives in gasoline by SEC coupled to a light-scattering detector - Chemometrics Application. *Journal High Resolution Chromatography*. 1995;18:397.

- [9] Silin MA, Ivanova LV, Burov EA, Koshelev VN, Bordubanova EG. Synthesis and Testing of Polyalkenyl Succinimides as Components of Detergent Additives for Motor Fuels. *Petroleum Chemistry*. 2012;52:272-4.
- [10] Mingxing F, Guoqing L, Lili W. Patent CN 1673737A entitled “Method for separating and measuring cleaning agent in gasoline”. 2004.
- [11] Fedorova GV. Patent PI 0400082-0A entitled “Método analítico para detecção e quantificação de aditivos de combustível” [Analytical method for the detection and quantification of fuel additives]. 2004.
- [12] Brauer SJ, Miin TT. Patent CA 2132806A1 entitled “Method for quantitatively determining detergent fuel additives in fuel samples”. 1994.
- [13] Pinto, VS, Gambarra-Neto FF, Flores IS, Monteiro MR, Lião LM. Use of ¹H NMR and chemometrics to detect additives present in the Brazilian commercial gasoline. *Fuel*, 2016;182:27.
- [14] Dweck J. Fatores experimentais importantes em termogravimetria [Significant experimental factors in thermogravimetry]. Internal Publication of Thermal Analyses Course of Materials and Processes. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2015.
- [15] Ionashiro M, Caires FJ, Gomes DJC. Giolito. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial [Fundamentals of Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis/ Differential Scanning Calorimetry]. 2nd ed. São Paulo: Giz Editorial; 2014.

Apêndice C. Trabalho publicado em revista. O artigo “*Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry*” foi publicado em janeiro de 2017 na revista Fuel (DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.009).

QUANTIFICATION OF DETERGENT-DISPERSANT ADDITIVES IN GASOLINE BY SIZE-EXCLUSION CHROMATOGRAPHY AND THERMOGRAVIMETRY

Amanda Pereira Franco dos Santos^{a,b,*}, Kissya Kropf da Silva^b, Jo Dweck^a and Luiz Antonio d’Avila^{a,b}

^aEngineering Program in Chemical and Biochemical Processes, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brazil

^b Fuel and Oil Product Laboratory, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brazil

apfranco@eq.ufrj.br; kissyakropf@gmail.com; dweck@eq.ufrj.br; davila@eq.ufrj.br

Corresponding Author:

Email: apfranco@eq.ufrj.br

Tel.: 55 21 3938 8794

Address: Centro de Tecnologia, Bloco K02, LABCOM, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil

ZIP CODE: 21941-909

ABSTRACT

The use of detergent-dispersant additives in gasoline helps keep engines clean, inhibits the formation of gum and sludge in the combustion process, and reduces emissions of contaminants to the atmosphere. Although the composition of detergent-dispersant additives is a trade secret, it is known that their average molecular weight is higher than that of gasoline. As such, we propose a method for the quantification of these additives in gasoline using the atmospheric distillation technique for the pre-concentration of the additives, and then their analysis by size exclusion chromatography with a conventional refractive index detector. When a commercial gasoline is analyzed, the type of additive it contains must first be characterized before its concentration can be calculated, and thermal analysis proved to be a simple, effective alternative for this procedure. Standard samples were prepared to obtain calibration curves, and verification samples were used to test the proposed method. The results obtained proved satisfactory when compared with the nominal value of each verification sample. The relative error obtained was less than 8.5 percent.

Keywords: Additives; Gasoline; Chromatography; Thermogravimetry.

INTRODUCTION

Auto gasoline is basically composed of hydrocarbons, whose composition and properties are critical for the performance of engines and the amount of pollution generated in the combustion process.^{1,2}

In Brazil, auto gasoline is divided into regular and premium. Gasoline A is free of oxygenated components, while gasoline C is produced by blending gasoline A with anhydrous ethanol.³ There is also a gasoline C that is additized with detergent-dispersant additives, which enhance the performance of the engine, keeping the solids suspended and finely dispersed and thus preventing them from forming unwanted deposits, while also reducing emissions of pollutants.^{2,3,4}

Detergent additives act via polar terminal groups and generally contain nitrogen. They adhere to metal surfaces, forming a protective film that prevents the build-up of residues on the internal surfaces of engines. Dispersant additives contribute to the dispersion of the particles that enter the engine via the air, fuel, or lubricant, keeping them suspended as solids and finely dispersed, thereby preventing the build-up of deposits.¹ The benefits of using these compounds include a 3% reduction in fuel consumption, a 60-70% reduction in deposit formation, a 50-60% reduction in carbon monoxide and hydrocarbon emissions, and a 20% reduction in nitrogen oxide emissions.^{1,4}

Environmental concerns about gas emissions have driven improvements in the quality control of fuels. Following the example of other countries, including the USA, which in 1996 introduced the requirement for detergent additives to be added to gasoline to reduce emissions of pollutants from automotive vehicles, the Brazilian oil and gas industry regulatory agency, Oil, Gas and Biofuels National Agency (ANP), passed a regulation in 2013 (ANP Resolution 40/2013) that sets the specifications for gasoline for phase L-6 of the Automotive Vehicle Air Pollution Control Program (PROCONVE) and the rules for the use of detergent-dispersant additives in this fuel as of July 2017.^{3,4}

The use of additives in all gasoline has been the target of research by working groups coordinated by ANP, because although additized regular gasoline C has been on sale in the domestic market for years, there is no reference method published by ANP or in the literature for the qualitative and quantitative analysis of the additives. This situation is compounded by the fact that the exact composition of the additives used in the fuel is not known, since they are sold by manufacturers as additive packages whose composition is a trade secret. According to Colaiocco & Lattanzio (1995), Silin *et al.* (2012), and Danilov (2015), the active ingredients of detergent additive packages may include amines, amides, amine-amides, alkenyl succinimides, polybutene amines, or other compounds, dissolved in mineral oils.^{5,6,7} Even so, it is known that detergent-dispersant additives are added to gasoline by distributors, that their average molecular weight is greater than that of gasoline, and that the concentration of the additives depends on their effectiveness, but that the maximum concentration is 5000 mg.kg⁻¹, or 0.5 mass %.² As such, if the use of additives is to be mandatory, analytical methods must be developed for determining their concentration in gasoline if the law is to be enforced.

Although there are a great many patents for detergent-dispersant additive packages for fuel, there are few methods in the literature and few patents that cover the identification and quantification of these additives in gasoline. Medeiros (2009) has used vibrational spectroscopy (FT-IR and FT-NIR) in association with chemometric techniques and the pre-concentration of the fuels to quantify three additives in regular gasoline (type C).¹ Pimentel *et al.* (2015) have developed a method for identifying and quantifying four detergent-dispersant additives in gasoline that involves concentrating them using the ring oven technique then using near-infrared hyperspectral imaging for their analysis.² Silva *et al.* (2014) have proposed a methodology which uses infrared spectra in the medium and near region (MIR and NIR) of the residue of distillation for classification of gasoline samples into two groups: with or without detergent/dispersant additives.⁸ Pinto *et al.* (2016) have used the Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of hydrogen (1 H NMR) along with principal component analysis (PCA) and Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA) to differentiate between common (CG) and additive gasoline (AG).⁹ Colaiocco & Lattanzio (1995) have described a method for identifying and quantifying amide detergents using size-exclusion chromatography.⁵ Santos & d'Avila (2012) and Santos (2012) have used size-exclusion chromatography to identify and quantify detergent-dispersant additives in Brazilian gasoline^{10,11}; indeed, this research formed the basis for the present study. Finally, patents CN1673737A, PI0400082-0A, and CA2132806A1 propose methods for separating and identifying detergent-dispersant additives in gasoline by thin-layer chromatography, liquid chromatography, and size-exclusion chromatography,^{12,13,14} while patent WO2014/075158A1 describes a quick, simple, easily executable, reliable way of identifying detergent-dispersant additives in fuels and lubricating oils in the field.¹⁵

While the composition of detergent-dispersant additives may be a trade secret, it is known that their average molecular weight exceeds that of gasoline. This feature suggests they could be analyzed using size-exclusion chromatography and pre-concentrated by the atmospheric distillation (ASTM D86/11b)¹⁶ of the additized gasoline, making the use of a refraction index detector feasible. For the analysis of commercial gasoline, the type of additive used has to be characterized first for the respective concentrations to be calculated, for which thermal analysis has also been found to be a simple, effective alternative.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of samples

In the absence of any reference materials for additives and additized gasoline, reference samples of regular gasoline C were prepared to produce the calibration curves. Four additives of unknown composition (since this is a trade secret) provided by ANP were used, named G, T, W, and Y, and the samples were prepared at concentrations of approximately 60, 100, 200, and 400 mg.kg⁻¹. For the 400 mg.kg⁻¹ reference samples, approximately 0.4 g of each additive was weighed for every 1000 g of regular gasoline C. To obtain the lower concentrations, dilutions were made from the 400 mg.kg⁻¹ samples. Additionally, verification

samples were prepared of other concentrations than the ones used for the calibration curves (150 and 300 mg.kg⁻¹) for the purposes of evaluating the proposed method.

Pre-concentration of additives

The ASTM D86/11b standard test can be conducted using manual or automated equipment. A 100 mL sample of gasoline is measured using a graduated cylinder and then transferred to a special glass distillation flask, which is heated under controlled conditions for distillation to occur. Upon heating, the vapors of the product enter a condenser tube and are collected in a 100 mL glass cylinder. Normally, the temperatures that are recorded are the initial boiling point, the temperatures at which 10%, 50%, and 90% was collected, and the final boiling point, and the volume of residue at the end of distillation is also measured.¹⁶

The ASTM D86/11b standard method for the distillation of petroleum products at atmospheric pressure, which is mandatory for the monitoring of gasoline quality and is thus available in any fuel testing laboratory, was used to concentrate the additives present in the residue obtained at the end of distillation.¹⁶ The automated distillation tester used was the TANAKA AD-6 (Tanaka Scientific Ltd., Tokyo, Japan) and tetrahydrofuran, analytical grade (Tedia Inc., Fairfield, USA) was dissolved with the residue to obtain a final volume of 5 mL, making its concentration 20 times higher than that of the additive originally present in the gasoline.

Quantification by size-exclusion chromatography (SEC)

The pre-concentrated gasoline samples prepared in this research were analyzed using size-exclusion chromatography. The equipment used was an UltiMate 3000 quaternary pump (Thermo Scientific, Massachusetts, USA), a Shodex RI-101 refractive index detector (ECOM, Czech Republic), and an UltiMate WPS-3000 SL autosampler with a 250 µL sample loop. A Phenomenex (Torrance, USA) column 300 mm in length with a 7.8 mm internal diameter was used with a Phenogel 50 (GPC) phase (Phenomenex) with a particle size of 5 µm, pore diameter of 50 Å, and molecular weight ranging from 100 to 3000 (according to the manufacturer's catalogue). The mobile phase was composed of pre-filtered tetrahydrofuran, analytical grade (Tedia). Total analysis time was 14 minutes, conducted at 40°C (column heater temperature) at a constant flow of 1 mL.min⁻¹ with 250 µL injection volume. The samples were injected in duplicate to assess repeatability. The chromatograms were analyzed using Chromeleon[®] chromatography management software, version 6.80 SR11 (Dionex, USA), with manual integration.

Thermal analysis for the characterization of the type of additive in the gasoline

The residues obtained from the atmospheric distillation (ASTM D86/11b) of the verification samples were analyzed by derivative thermogravimetry (DTG) to characterize the type of additive used, so that the concentrations of the additives could be calculated in the SEC analysis. The equipment used for this was the TA Instruments Q600 (TA Instruments, New Castle, USA). Samples with masses of around 7 mg were placed in Tzero hermetically sealed aluminum pans (TA Instruments) with laser-cut pinholes in the lid in order better to separate out the volatilization and/or pyrolysis temperatures of their components in the analyses. These analyses were conducted with a temperature ramp of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ at a flow rate of $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ nitrogen (carrier gas).¹⁶⁻¹⁸

RESULTS AND DISCUSSION

The critical issue when developing an analytical method for determining the concentration of detergent-dispersant additives in commercial gasoline by SEC is that the analyst has no prior information about the nature of the additives present. As such, they must first identify these before they can quantify them from their respective calibration curves.

Thermal analysis proved a simple, effective way of characterizing the type of additive in the gasoline. Santos *et al.* (2016) presented satisfactory results for the characterization of additives T, Y, W, and G using thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC).¹⁹

Figure 1 shows the DTG curves for the residues from the distillation of gasoline with an initial concentration of around $400\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of additives T, Y, W, and G and the residue from the distillation of non-additized gasoline for comparison purposes.

It was found that the DTG curve for the distillation residue from the non-additized gasoline (blue) did not show any peak at the $350\text{-}450^{\circ}\text{C}$ temperature range, confirming the absence of additives. The thermal behavior of additives W and G (black and pink curves, respectively) showed similarities, in that the peaks corresponding to mass loss in their DTG curves began and ended at practically the same temperatures, and their maximum temperatures were also similar ($425\text{-}427^{\circ}\text{C}$). There were also similarities in the thermal behavior of additives T and Y (burgundy and green curves, respectively), whose maximum temperatures were identical (432°C), and which were clearly different from additives W and G. Santos & d'Avila (2012) and Santos (2012) also found similarities between additives W and G and differences between them and additive T in their respective calibration curves.^{10,11} Using ring-oven and near-infrared spectroscopy with the partial least-squares model, Pimentel *et al.* (2015) also observed corresponding similarities and differences.²

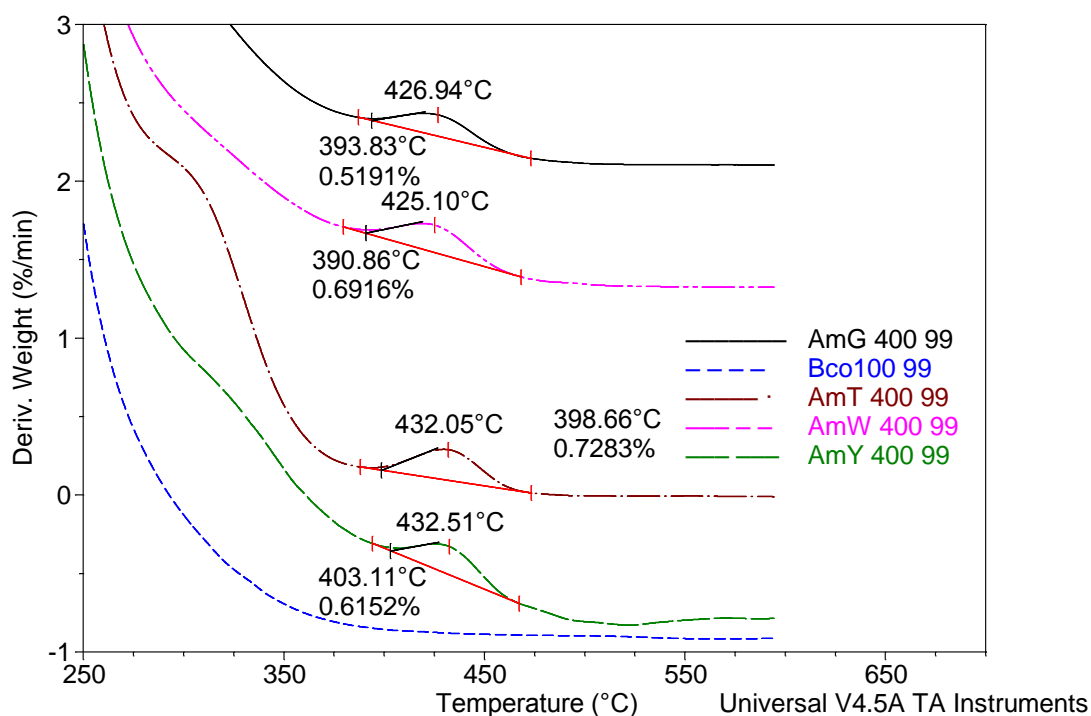


Figure 1. DTG curves for the distillation residues of non-additized gasoline and gasoline containing around 400 mg.kg^{-1} (initial concentration) of additives T, Y, W, and G, using hermetically sealed Tzero pans with identical laser-cut pinholes

These results indicate that analysis by derivative thermogravimetry was an adequate method for identifying the type of additive in gasoline in advance of its exact quantification by size-exclusion chromatography, enabling the choice of the correct calibration curve for each sample under analysis.

The determination of the distillation curve for gasoline (ASTM D86/11b)¹⁶ is mandatory and carried out routinely in the monitoring of the quality of this kind of fuel. The additives present in gasoline will remain in the distillation residue as they are less volatile, due to their higher average molecular weight, polarity, and thermal stability. According to Danilov (2015) and Silin *et al.* (2012), the latest multifunctional additives have to fulfill strict prerequisites; in particular, they must present high thermal stability to enable engines to run effectively at temperatures of between 200 and 300°C.^{6,7} The pre-concentration of the additives by atmospheric distillation (ASTM D86/11b)¹⁶ increases their concentration in the residue as the total volume is reduced from 100 mL to around 2 mL, and thus facilitates their detection.

All the distillation residues analyzed by SEC had the same chromatographic profile, as can be seen in Figure 2. The retention time of the additives was around 6 minutes, while the constituents of the gasoline started being eluted after 7 minutes. The four additives supplied by ANP – T, Y, W, and G – were detected in the same elution range (see chromatogram in Figure 2), enabling the integration of the peak areas. The figure also shows the chromatogram for the residue of the non-additized gasoline (white), illustrating the absence of additives. Some similarities were also noticeable in the profile of the peaks of additives T and Y, and additives W and G, in their respective elution ranges.

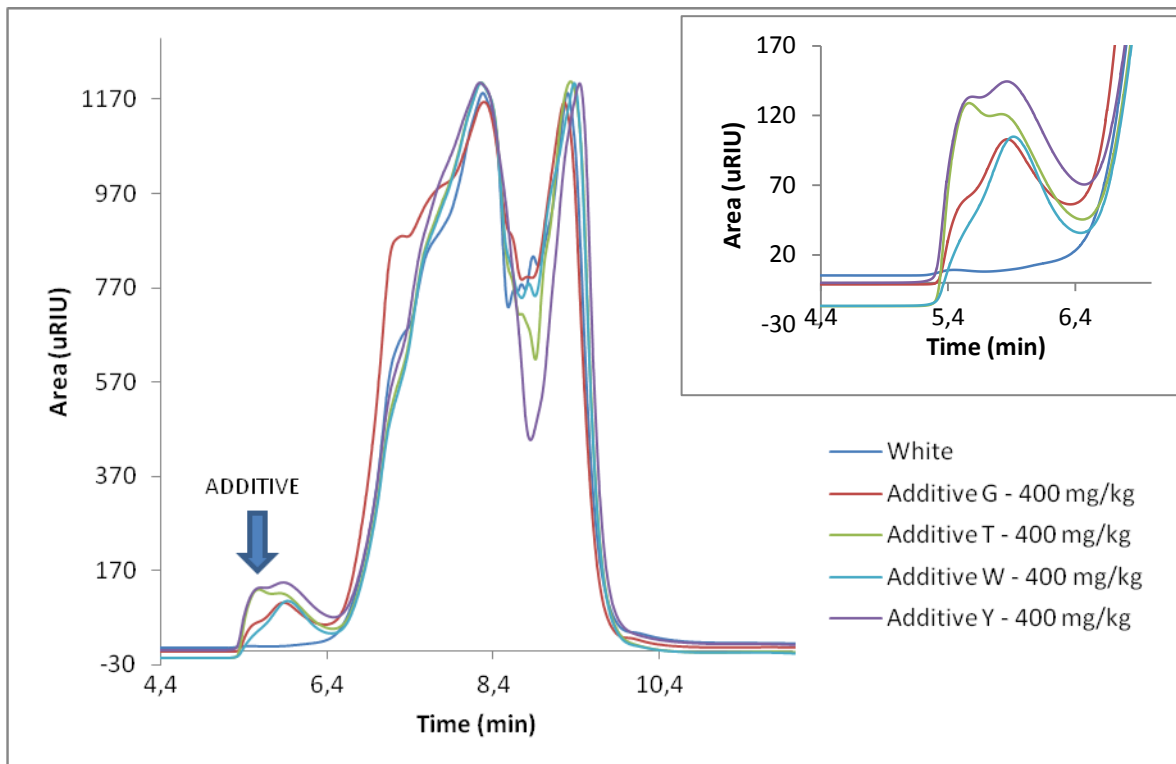


Figure 2. Superimposed chromatograms obtained by size-exclusion chromatography of the distillation residues of gasoline originally containing 400 mg.kg^{-1} of additives T, Y, W, and G and the distillation residue of the non-additized gasoline

Table 1 contains the concentrations of the samples of additized gasoline prepared with each of the additives supplied by ANP and the concentrations after distillation, corresponding to a 20-fold increase in the additive concentration in the gasoline. In the distillation stage, 100 mL gasoline was originally used, yielding residues that were retrieved with up to 5 mL tetrahydrofuran. It was the concentrated samples that were analyzed using size-exclusion chromatography.

Table 1. Concentrations of the samples of gasoline containing additives T, Y, W, and G for the preparation of the calibration curves

Additive T		Additive Y		Additive W		Additive G	
Cg(mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cg (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cg (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)
59.99	1199.8	59.99	1199.8	61.50	1230.0	60.00	1200.0
99.97	1999.4	99.99	1999.8	102.49	2049.8	100.00	2000.0
199.96	3999.2	199.99	3999.8	204.98	4099.6	200.00	4000.0

C_g = concentration of the additive in the gasoline
 C_r = concentration of the additive in the distillation residue

Figure 3 shows the chromatograms obtained from the analysis by SEC of the pre-concentrated samples of gasoline containing additive T. The peak and peak area grow as the concentration of the additive increases, which suggests this method could be suitable for quantifying detergent-dispersant additives in gasoline.

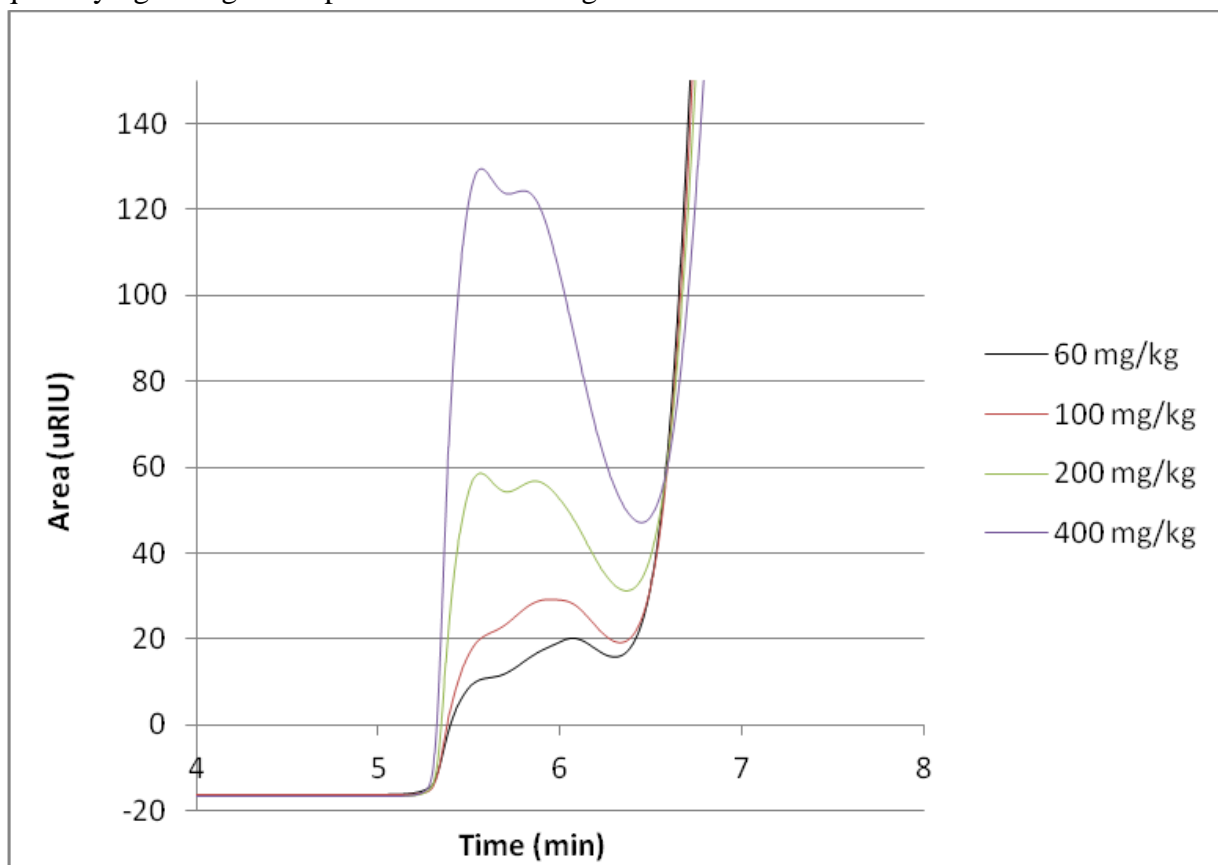


Figure 3. Chromatograms obtained by size-exclusion chromatography of the distillation residues (ASTM D86/11b) from samples of gasoline originally containing approximately 60, 100, 200, and 400 mg.kg⁻¹ of additive T

In Figure 4, we can see the calibration curves obtained for the samples of pre-concentrated gasoline containing additives T and Y, and additives W and G, clearly showing the similarities between them. Figure 5 shows the calibration curves for the quantitative analysis of the additives in the gasoline. Calibration curve 1 relates to the distillation residues from the samples of gasoline containing additives T and Y, while curve 2 relates to the distillation residues from the samples of gasoline containing additives W and G. Calibration curve 1 is described by the equation $y_1 = 0.014x + 9.1943$ with coefficient of determination $R^2 = 0.9879$, while calibration curve 2 is described by the equation $y_2 = 0.009x + 9.316$ with coefficient of determination $R^2 = 0.9938$.

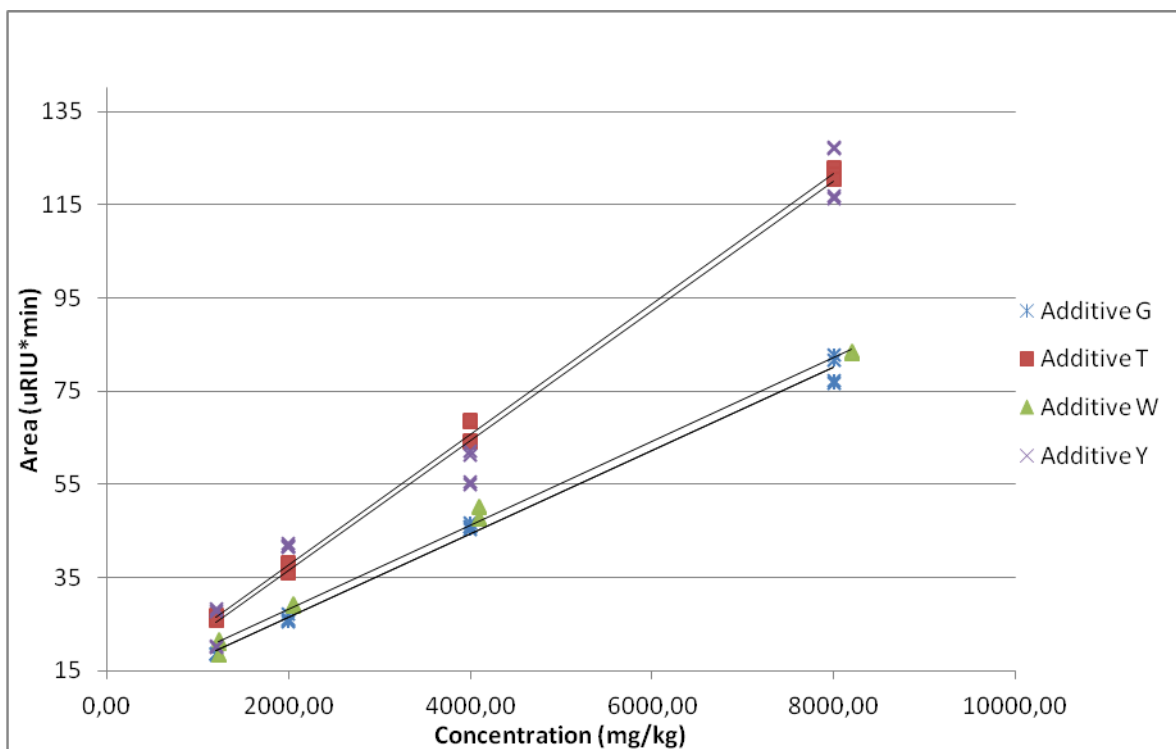


Figure 4. Calibration curves for additives T, Y, W, and G in the enriched samples (after distillation)

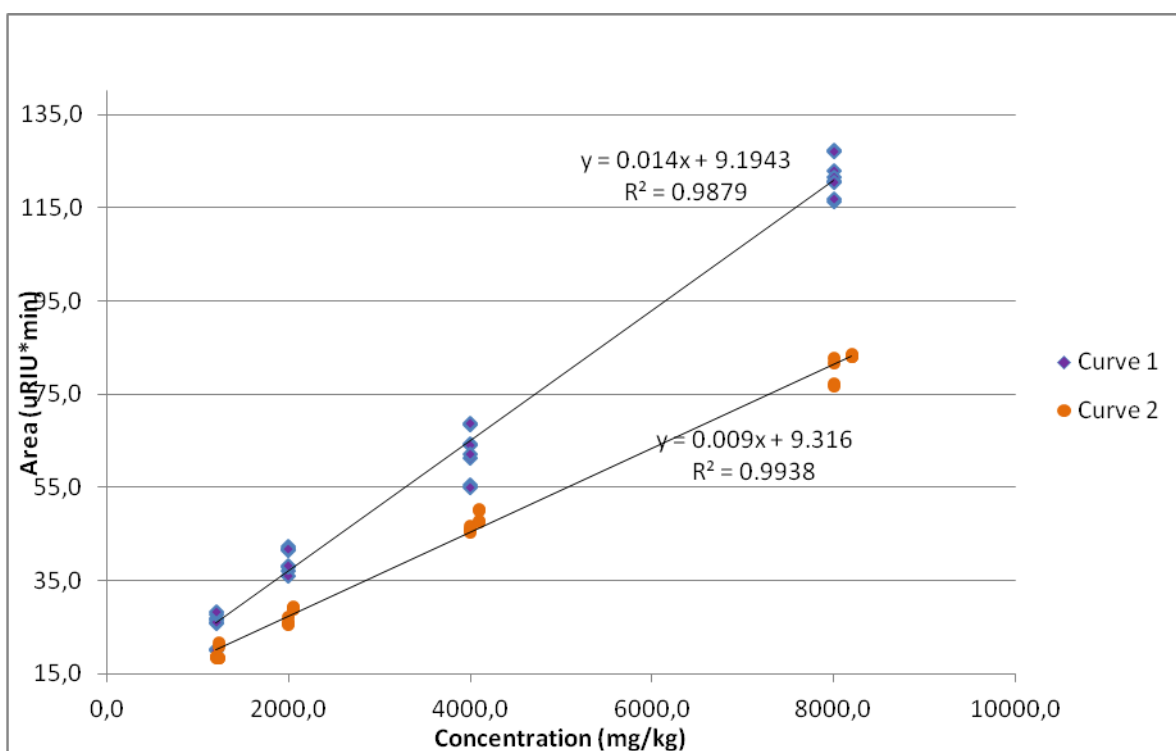


Figure 5. Calibration curves for additives T and Y (curve 1) and W and G (curve 2) in the enriched samples (after distillation)

Given that the coefficients of determination indicated a linear correlation, the equations for calibration curves 1 and 2 were used to quantify the concentrations of the additives, determined by SEC, in the four verification samples, to evaluate the proposed

method. Once the concentrations of additive in the enriched samples (distillation residues) were obtained from the calibration curves, the results were divided by the concentration factor to obtain the final result. Table 2 presents the final results for the concentration of the additives in the four samples analyzed, obtained by SEC.

Table 2. Additive content in the verification samples, by SEC

Sample	Nominal value of additive (mg.kg ⁻¹)	Concentration of additive in the gasoline (mg.kg ⁻¹)				Mean (mg.kg ⁻¹)	Relative Error (%)
		1st Determination (mg.kg ⁻¹)	2nd Determination (mg.kg ⁻¹)	3rd Determination (mg.kg ⁻¹)	4th Determination (mg.kg ⁻¹)		
V1	150	150.8	153.7	140.9	145.5	147.7	1.5
V2	300	331.6	333.5	324.0	311.9	325.2	8.4
V3	150	143.3	143.7	131.1	133.8	138.0	8.0
V4	300	299.8	301.1	305.6	304.6	302.8	0.9

The results for verification samples V1 and V2 were obtained using curve 2, since the results of the thermal analysis indicated that the additives present in these samples were W or G. Meanwhile, the results for verification samples V3 and V4 were obtained using curve 1, since the results of the thermal analysis indicated that the additives present in these samples of gasoline were T or Y. The mean results shown in Table 2 are very near the nominal values for each verification sample, indicating that the proposed method is very promising as a tool for identifying and quantifying detergent-dispersant additives in gasoline in fuel testing laboratories. It can also be seen from Table 2 that the relative errors in the four verification samples were lower than 8.5%, the value set as the maximum permissible error.

The method was developed to quantify additives in gasoline with a certain additive, among the 04 made available by the ANP. Some other additives may also be quantified if they are similar to one of them, so that we can use their respective calibration curves as we did for the W / G and T / Y additive pairs.

It may also be quantified by this method some other additive that may be approved by the ANP and is distinguishable by DTG and has molecular weight of the order of magnitude of the others, with the same retention time in SEC.

CONCLUSION

Its ease of execution makes this method a very promising means of filling the gap that is the non-existence of a standard method for the analysis of dispersant-detergent additives in gasoline. The results demonstrate that by enriching the concentration of the additives by atmospheric distillation (ASTM D86/11b) – an integral part of gasoline analysis routines – and using thermogravimetry to characterize the type of additive in the commercial gasoline, quantitative analyses could be conducted by size-exclusion chromatography with a conventional refraction index detector.

REFERENCES

- [1] Medeiros, A. R. B. Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva [Use of ATR/FTIR and FT-NIR associated with chemometric techniques for the quantification of additives in automotive gasoline]. Master's Dissertation. Instituto de Química da Universidade de Brasília. Brazil, 2009.
- [2] Pimentel, M. F.; Honorato, F. A.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; Silva, M. P. F.; Brito, L. R. Determination of detergent and dispersant additives in gasoline by ring-oven and near infrared hyperspectral imaging. *Analytica Chimica Acta*. **2015**, 863, 9.
- [3] <http://www.anp.gov.br>, accessed in April 2016.
- [4] Fedorova, A. V.; Krylov, I. F.; Emel'yanov, V. E.; Nikitina, E. A. Detergent additives to automotive gasolines. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. **2006**, 42,1.
- [5] Colaiocco, S.; Lattando, M. Determination of additives in gasoline by sec coupled to a light-scattering detector-chemometrics application. *Journal of high resolution chromatography*. **1995**, 18:397.
- [6] Danilov, A. M. Progress in Research on Fuel Additives (Review). *Petroleum Chemistry*. **2015**, 55, 169-3.
- [7] Silin, M. A.; Ivanova, L. V.; Burov, E. A.; Koshelev, V. N.; Bordubanova, E. G. Synthesis and Testing of Polyalkenyl Succinimides as Components of Detergent Additives for Motor Fuels. *Petroleum Chemistry*. **2012**, 52, 272-4.
- [8] Silva, M. P. F.; Brito, L. R.; Honorato, F. A.; Paim, A. P. S.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. *Fuel*, **2014**;116:151-157.
- [9] Pinto, V. S.; Gambarra-Neto, F. F.; Flores, I. S.; Monteiro, M. R.; Lião, L. M. Use of ¹H NMR and chemometrics to detect additives present in the Brazilian commercial gasoline. *Fuel*, **2016**;182:27.
- [10] Santos, A. P. F.; d' Avila, L. A. Análise de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas por Cromatografia de exclusão por tamanho [Analysis of detergent/dispersant additives in gasolines by size-exclusion chromatography]. International Symposium of Automotive Engineering (SIMEA). São Paulo, Brazil, 2012.
- [11] Santos, A. P. F. Desenvolvimento de métodos para separação e identificação semiquantitativa do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina [Development of methods for the separation and semi-quantitative identification of biodiesel

and/or vegetable oil in diesel and additives in gasoline]. Master's Dissertation. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

[12] Mingxing F, Guoqing L, Lili W. Patent CN 1673737A entitled "Method for separating and measuring cleaning agent in gasoline".2004.

[13] Fedorova GV. Patent PI 0400082-0A entitled "Método analítico para detecção e quantificação de aditivos de combustível" [Analytical method for the detection and quantification of fuel additives]. 2004.

[14] Brauer SJ, Miin TT. Patent CA 2132806A1 entitled "Method for quantitatively determining detergent fuel additives in fuel samples". 1994.

[15] Gimenes, C.; d'Avila, L.A. Patent BR1020120292300 - WO2014/075158A1 entitled "Processo para detecção de aditivos básicos em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para realizar o referido processo" [Method for detecting basic additives in fuels and lubrication oils, and kit for carrying out the method]. 2012.

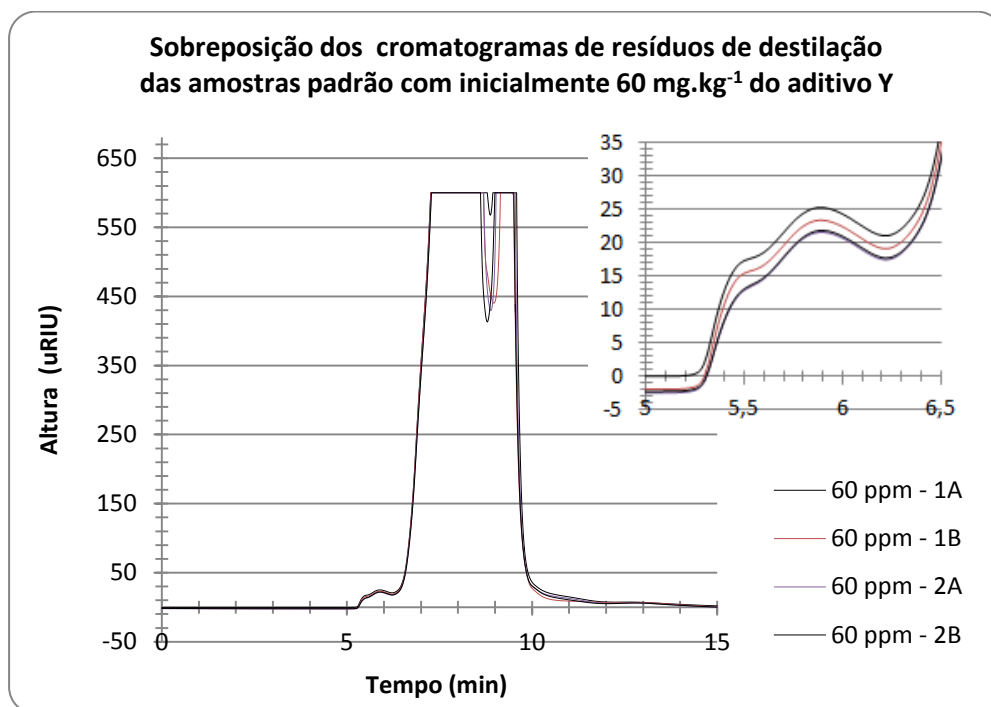
[16] ASTM D86/11b Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.2011.

[17] Dweck, J. Fatores experimentais importantes em termogravimetria [Significant experimental factors in thermogravimetry]. Internal Publication of Thermal Analyses Course of Materials and Processes.Escola de Química da UFRJ, 2015.

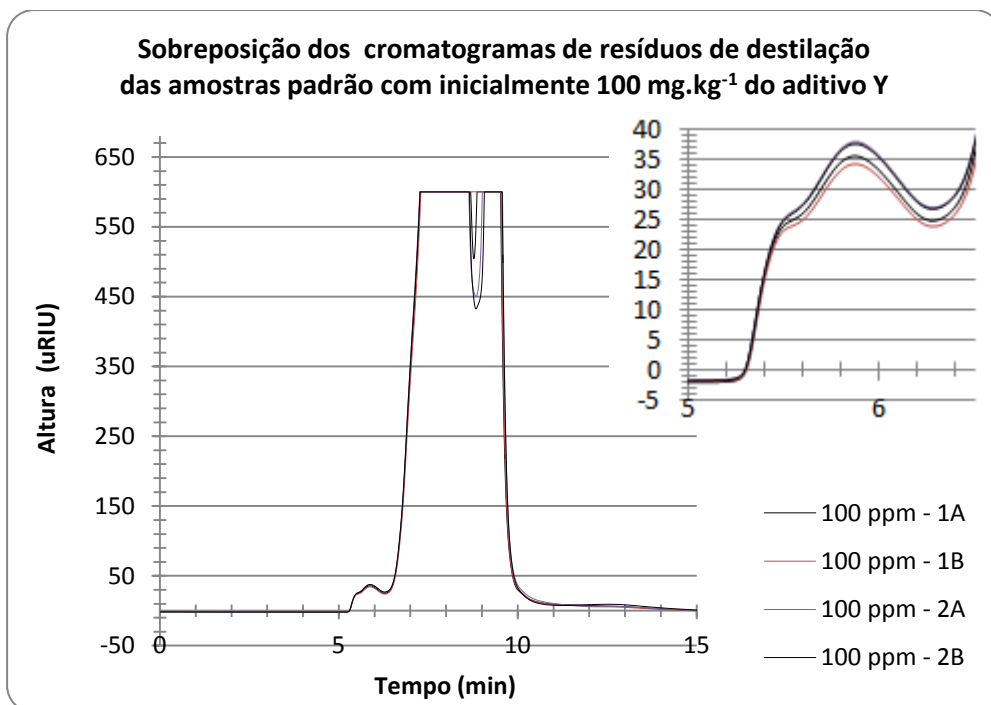
[18] Ionashiro M, Caires FJ, Gomes DJC. Giolito. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial [Fundamentals of Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis/ Differential Scanning Calorimetry]. 2nd ed. São Paulo:Giz Editorial; 2014.

[19] Santos, A. P. F.; Silva, K. K.; d'Avila, L. A.; Dweck, J. Characterization of fuel detergent-dispersant additives by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2016**.126:3 (DOI : 10.1007/s10973-016-6035-0).

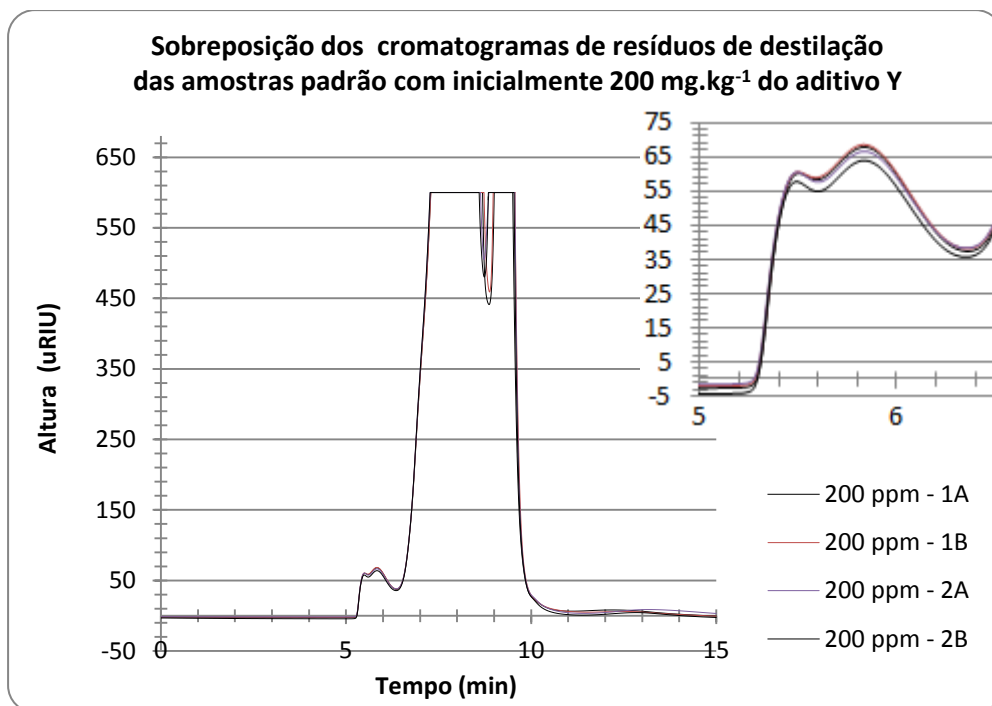
Apêndice D. Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras padrão das curvas analíticas.



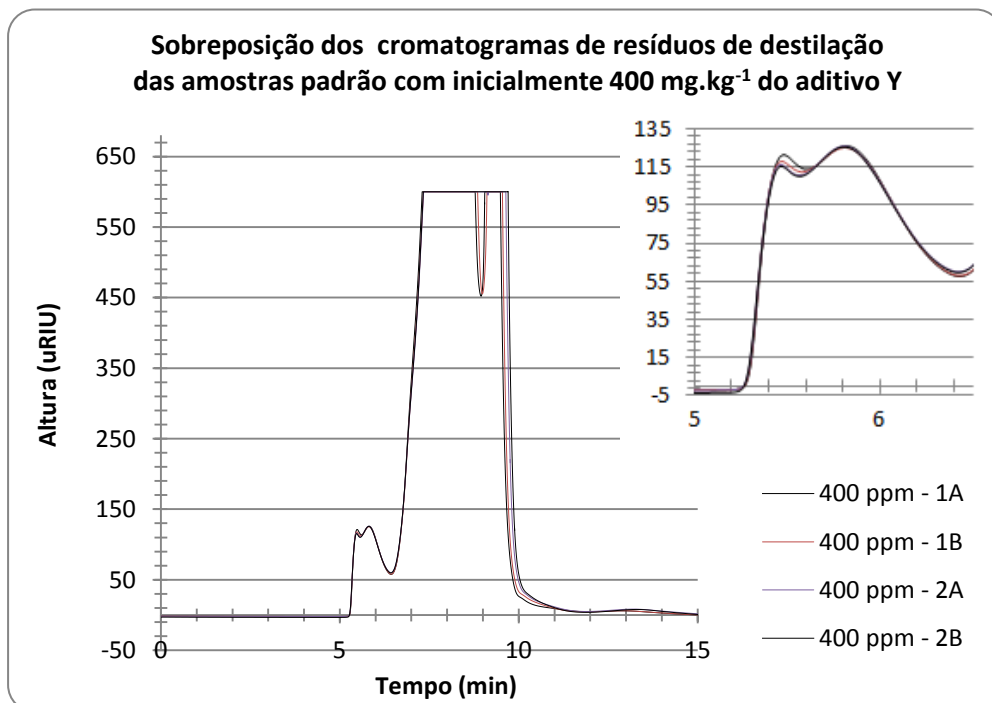
Apêndice D.1 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 60 mg.kg^{-1} do aditivo Y.



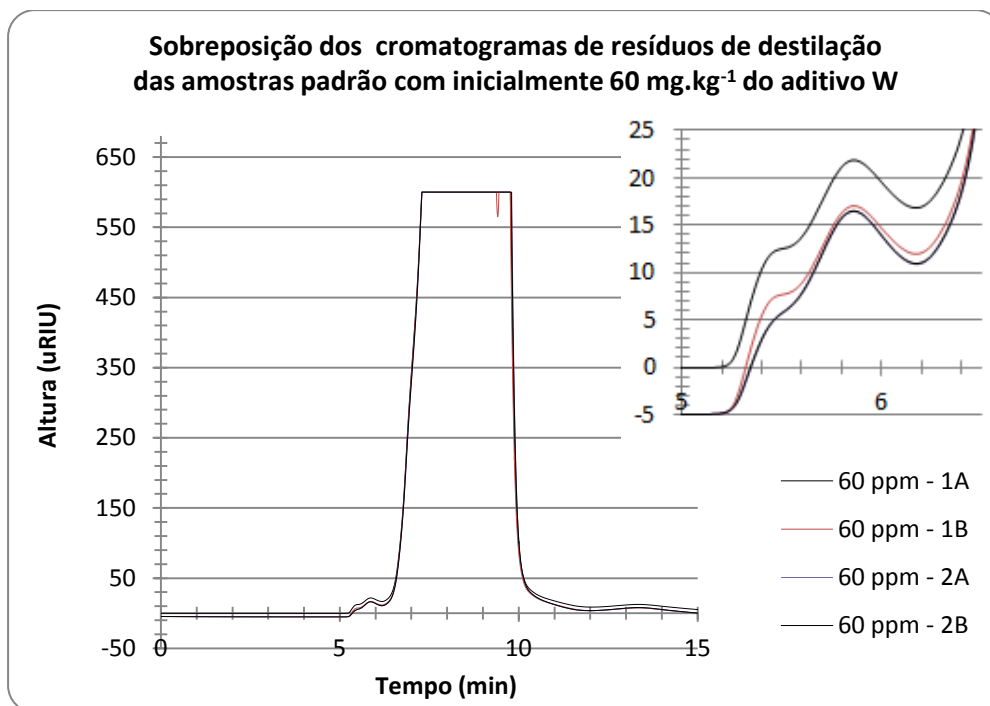
Apêndice D.2 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 100 mg.kg^{-1} do aditivo Y.



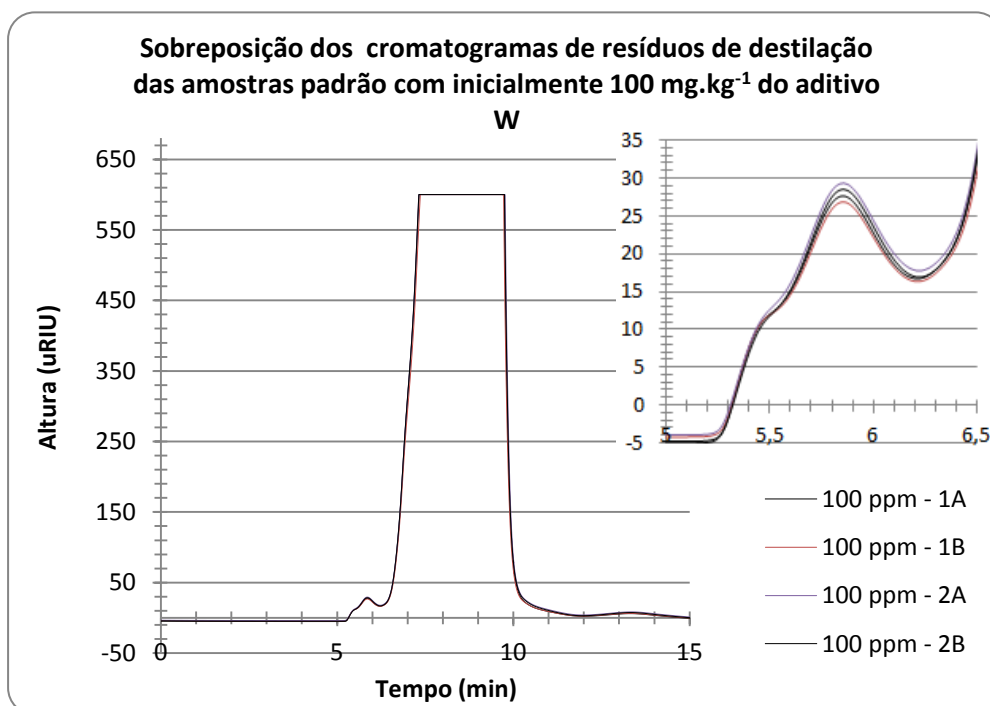
Apêndice D.3 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 200 mg.kg⁻¹ do aditivo Y.



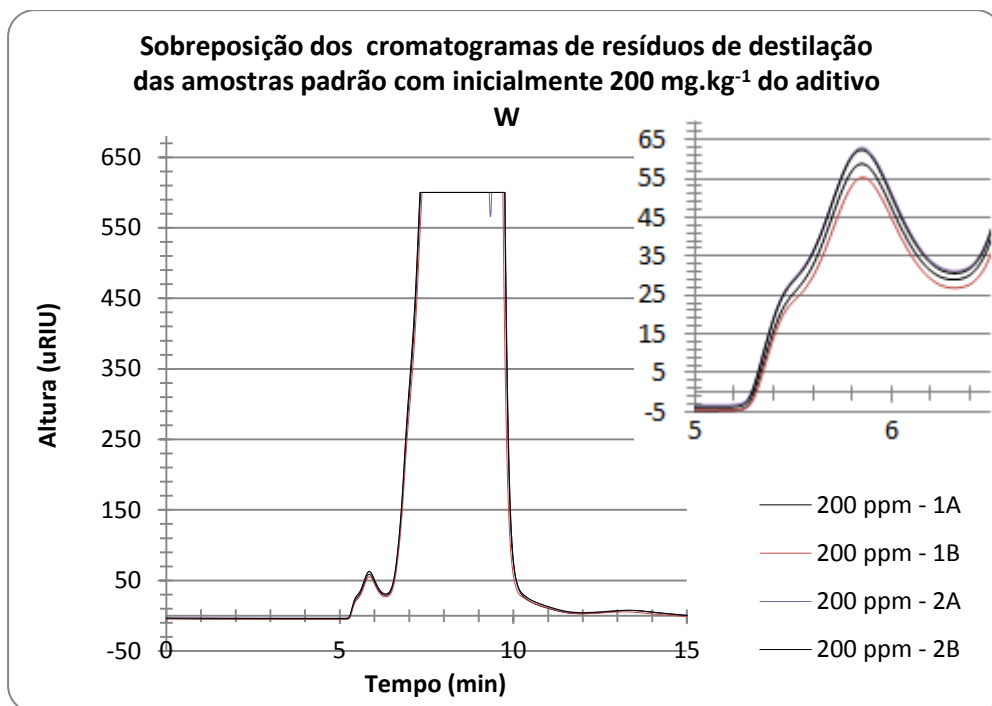
Apêndice D.4 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 4000 mg.kg⁻¹ do aditivo Y.



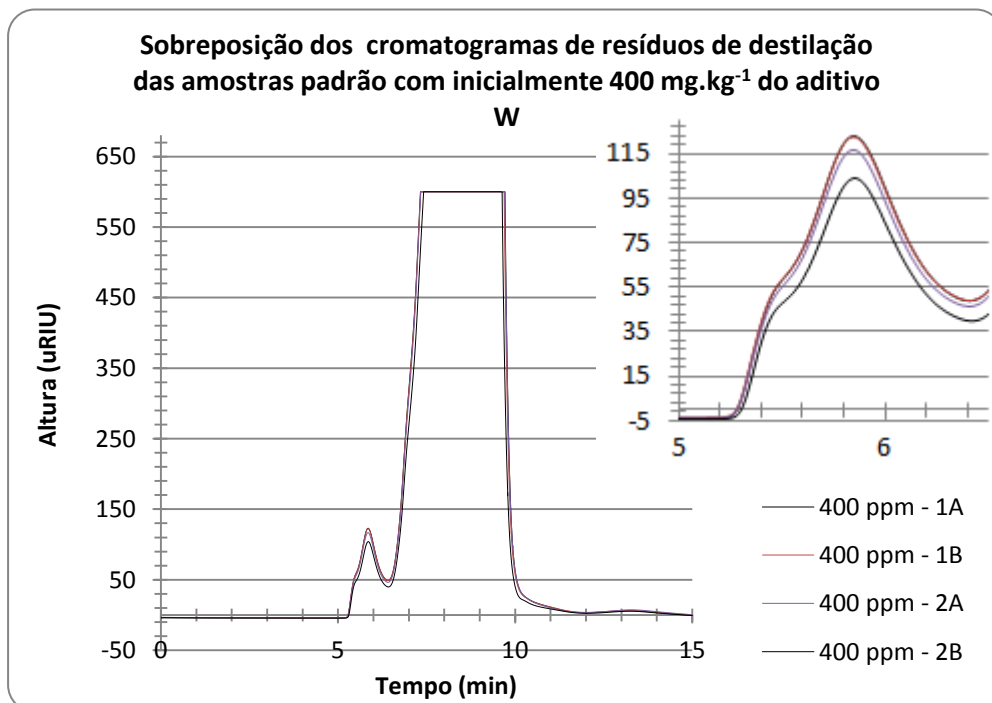
Apêndice D.5 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 60 mg.kg⁻¹ do aditivo W.



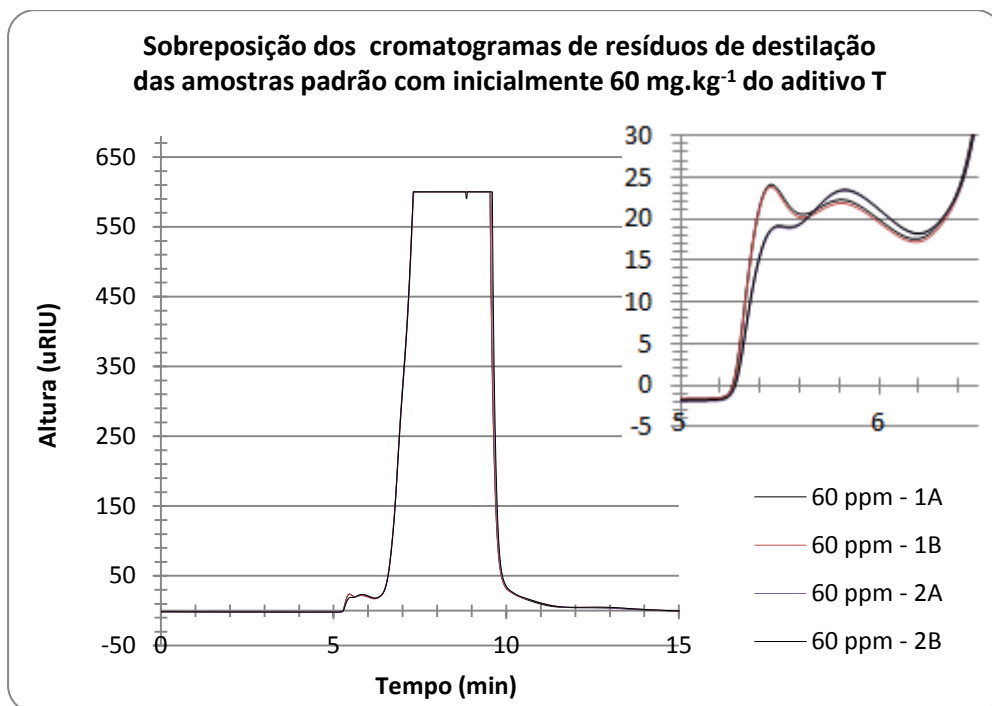
Apêndice D.6 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 100 mg.kg⁻¹ do aditivo W.



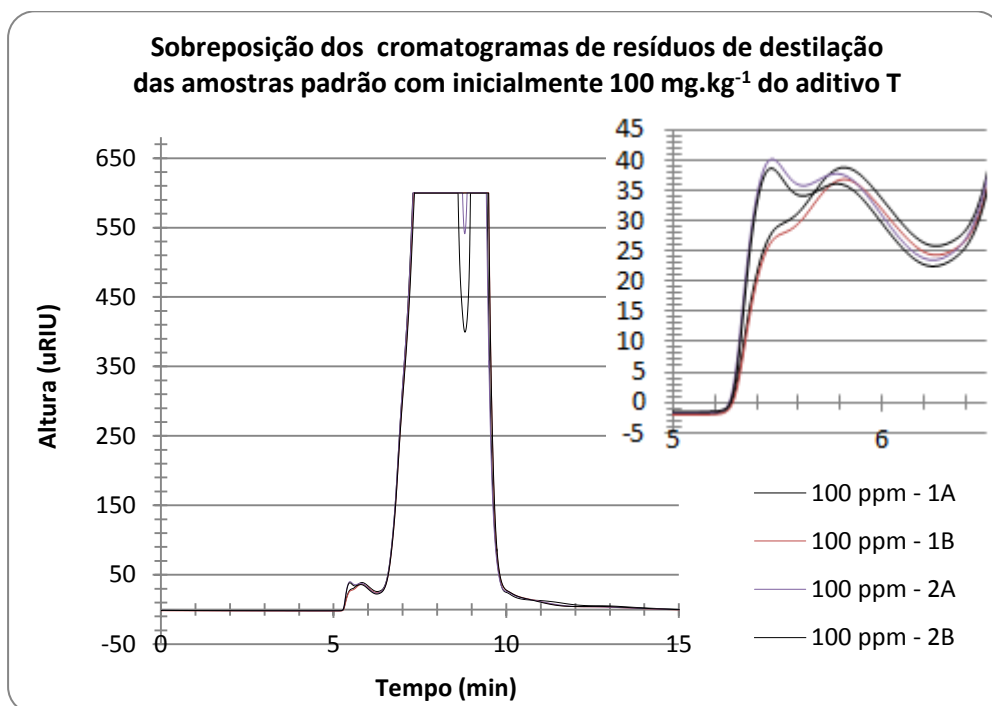
Apêndice D.7 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 200 mg.kg⁻¹ do aditivo W.



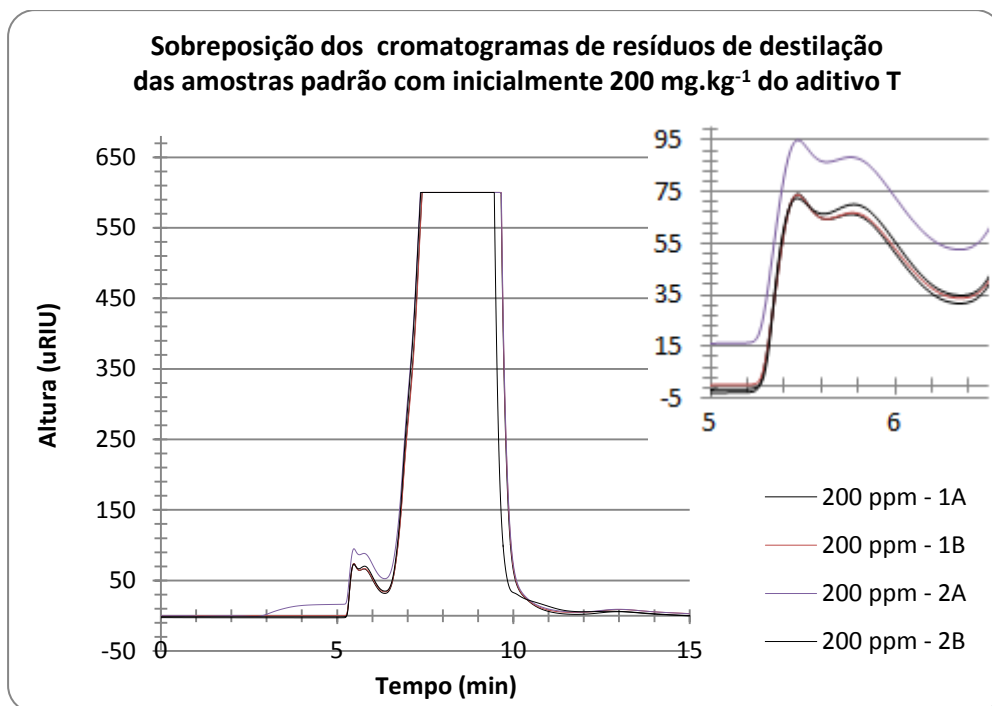
Apêndice D.8 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 400 mg.kg⁻¹ do aditivo W.



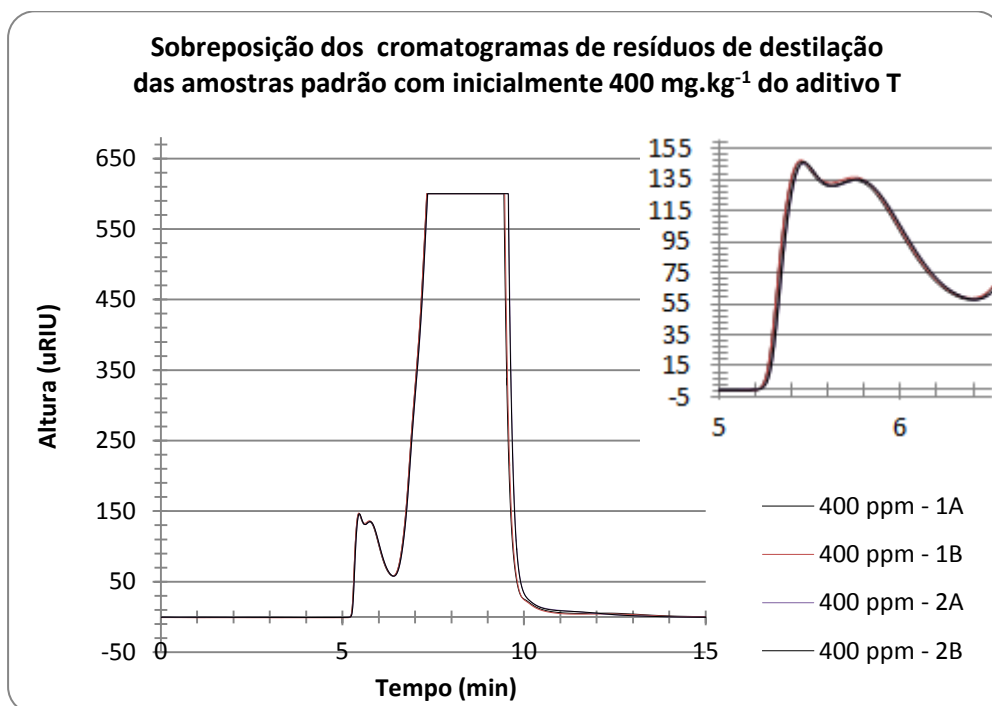
Apêndice D.9 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 60 mg.kg⁻¹ do aditivo T.



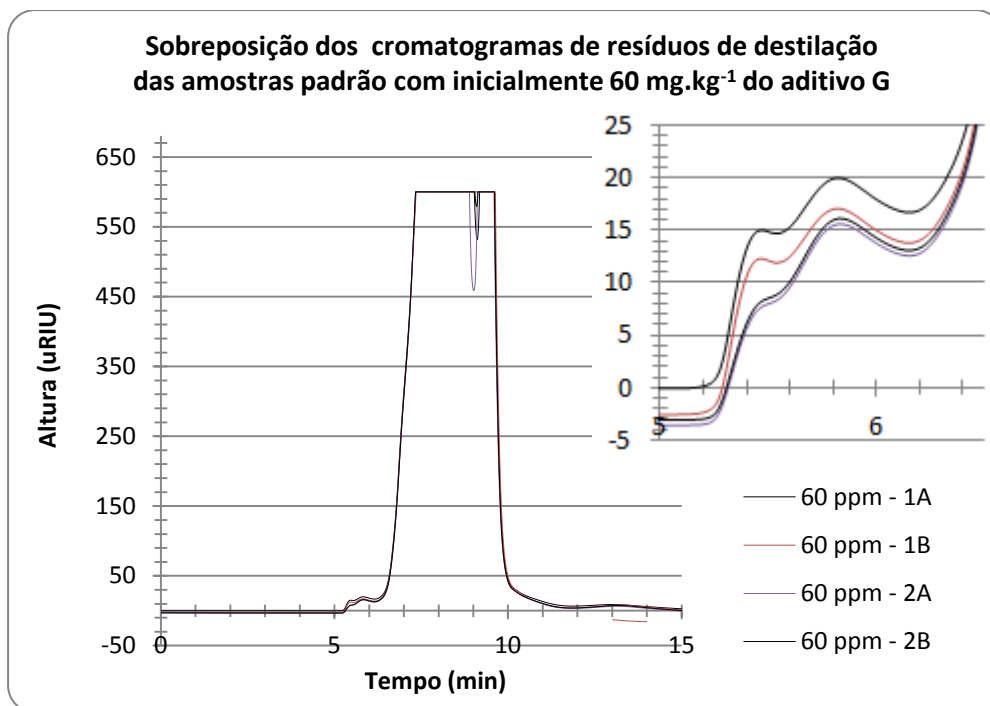
Apêndice D.10 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 100 mg.kg⁻¹ do aditivo T.



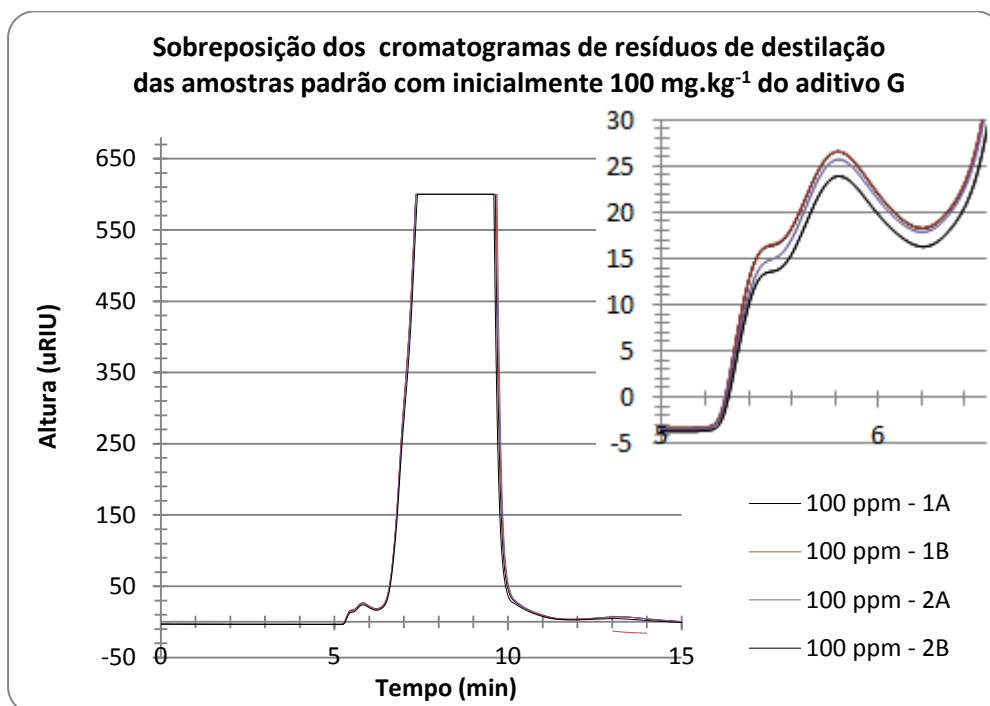
Apêndice D.11 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 200 mg.kg⁻¹ do aditivo T.



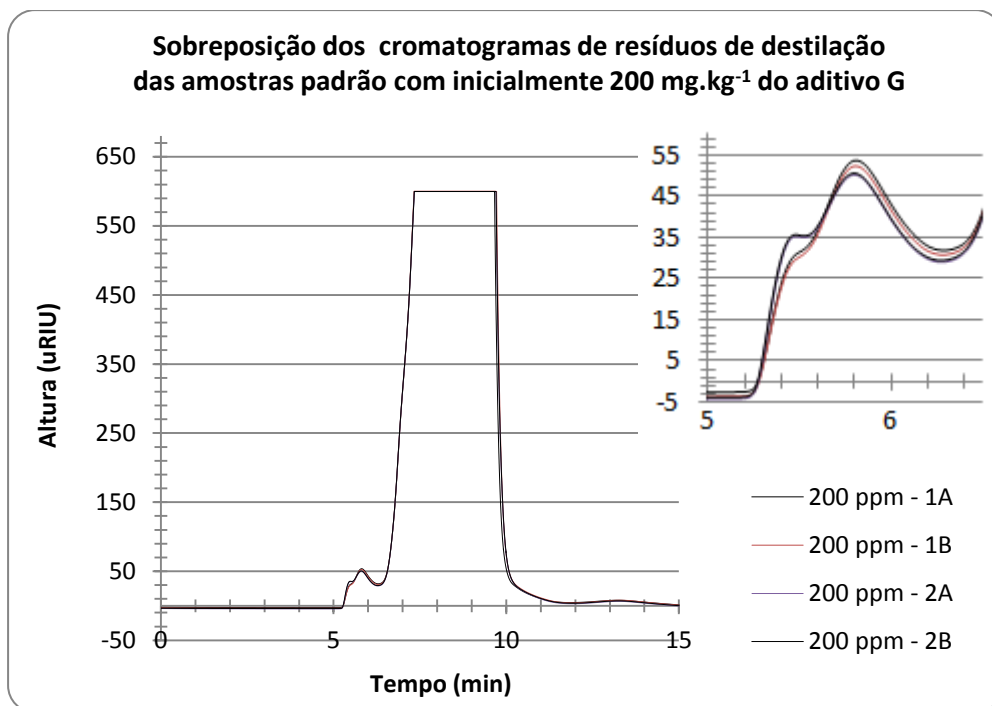
Apêndice D.12 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 400 mg.kg⁻¹ do aditivo T.



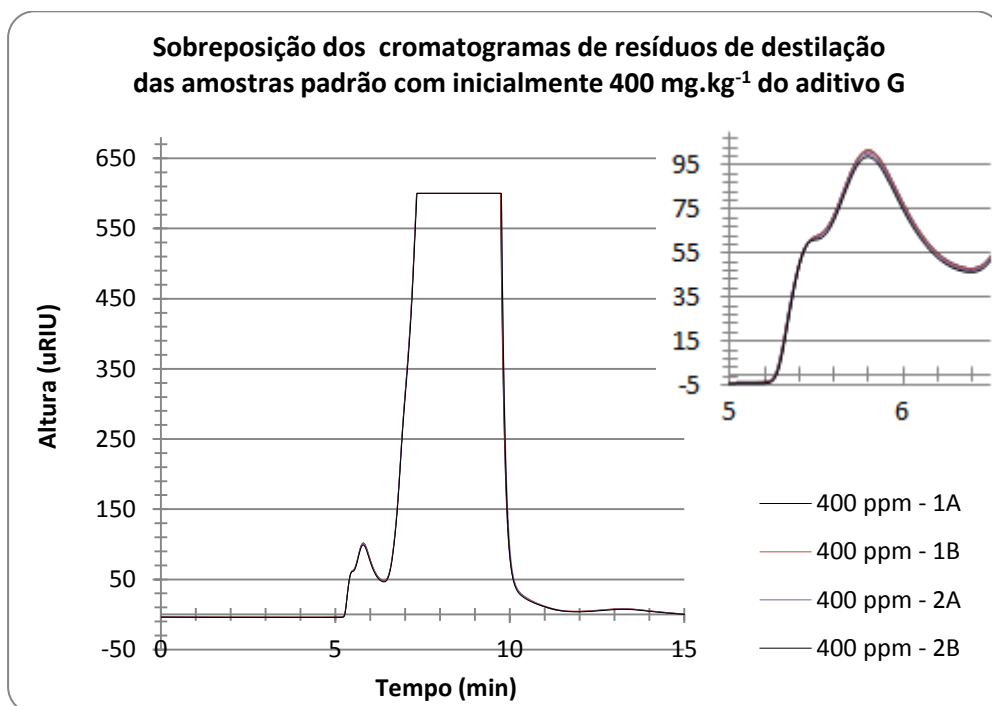
Apêndice D.13 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 60 mg.kg⁻¹ do aditivo G.



Apêndice D.14 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 100 mg.kg⁻¹ do aditivo G.



Apêndice D.15 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 200 mg.kg⁻¹ do aditivo G.



Apêndice D.16 Sobreposição dos cromatogramas de resíduos de destilação das amostras padrão com inicialmente 400 mg.kg⁻¹ do aditivo G.

Apêndice E. Regressão pela ferramenta de análise de dados do Excel

Apêndice E.1 Resumo de Resultado obtido pela Curva 1

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,99916
R-Quadrado	0,99833
R-quadrado ajustado	0,99827
Erro padrão	1,59829
Observações	31

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	44290,48022	44290,48022	17337,91488	7,87281E-42
Resíduo	29	74,08179	2,55454		
Total	30	44364,56202			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,16134	0,51177	0,31526	0,75482	-0,88536	1,20805	-0,88536	1,20804
variável X	0,01422	0,00011	131,67351	7,87281E-42	0,01400	0,01444	0,01400	0,01444

Apêndice E.2 Resumo de Resultado obtido pela Curva 2

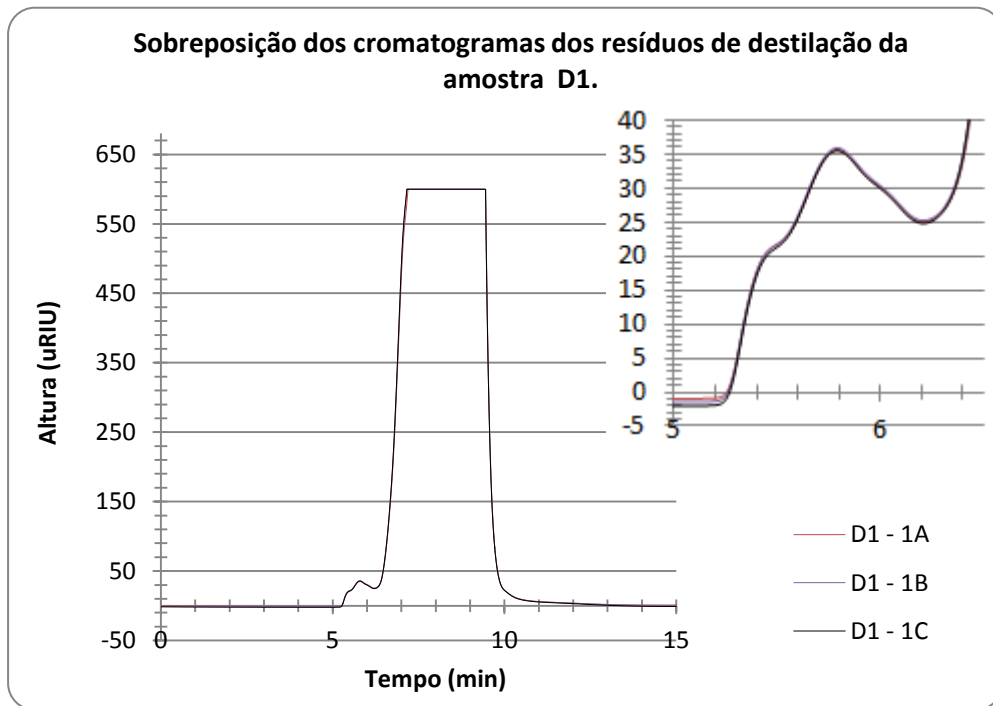
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,99549
R-Quadrado	0,99100
R-quadrado ajustado	0,99069
Erro padrão	2,59009
Observações	31

ANOVA

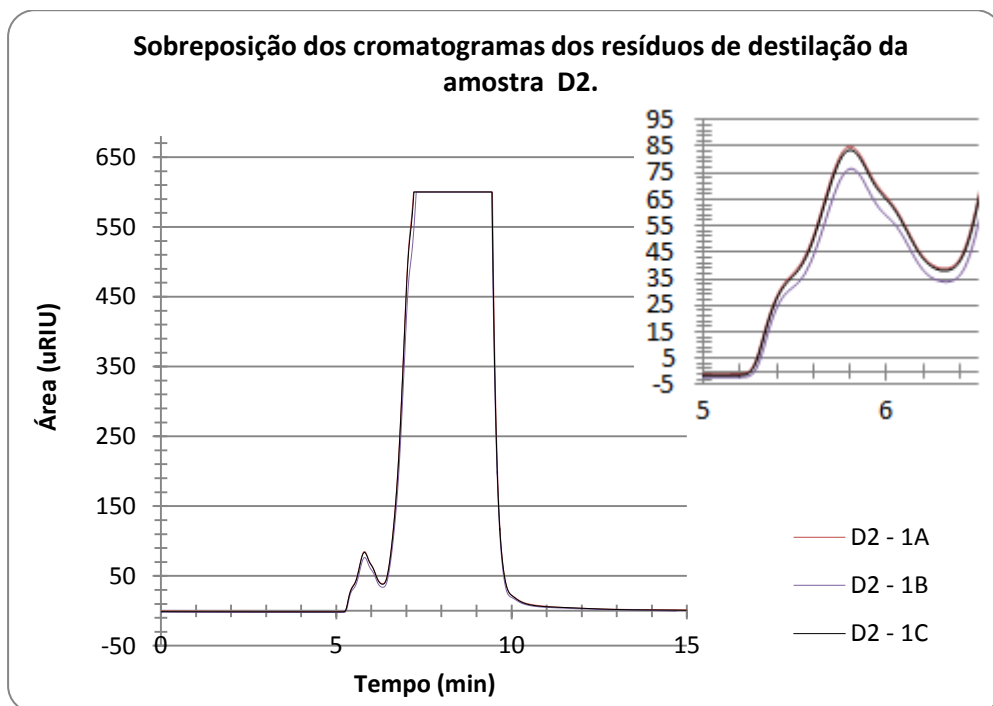
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	21432,85153	21432,85153	3194,83946	3,17826E-31
Resíduo	29	194,54895	6,70858		
Total	30	21627,40049			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-0,12851	0,82965	-0,15490	0,87797	-1,82535	1,56832	-1,82535	1,56832
variável X	0,00965	0,00017	56,52291	3,17826E-31	0,00930	0,01000	0,00930	0,01000

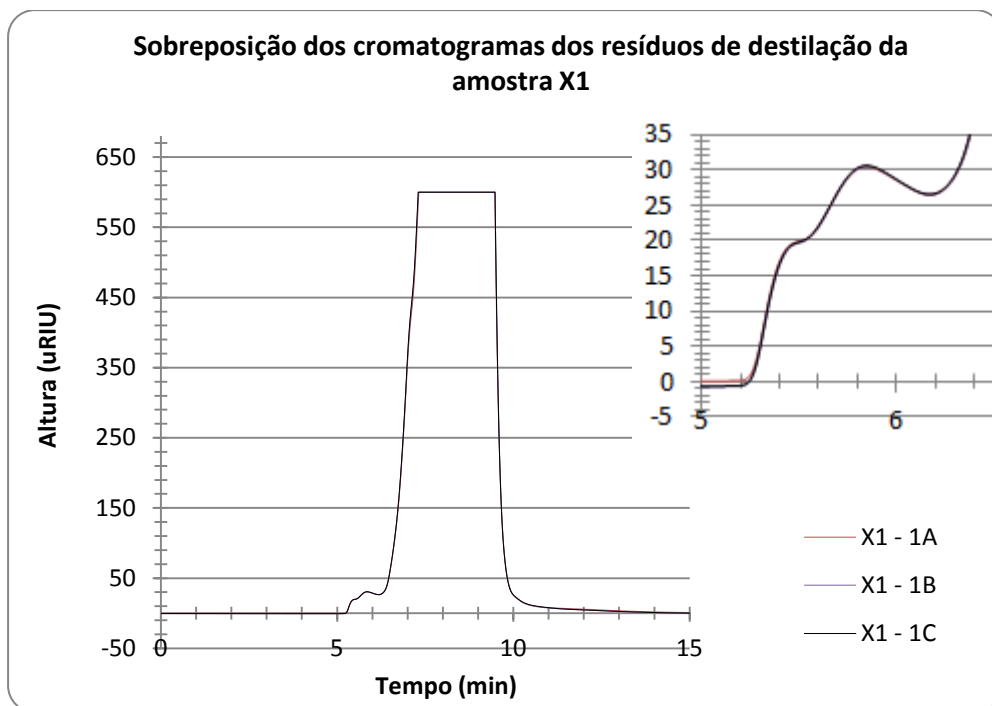
Apêndice F. Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras de referência fornecidas pelo CPT/ANP.



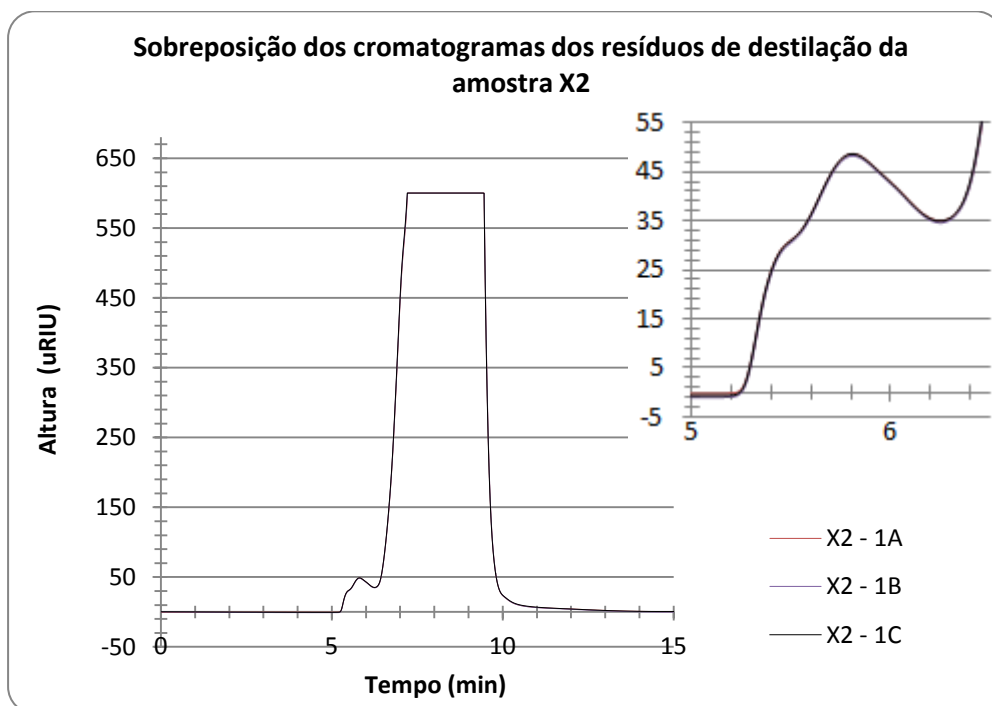
Apêndice F.1 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra D1.



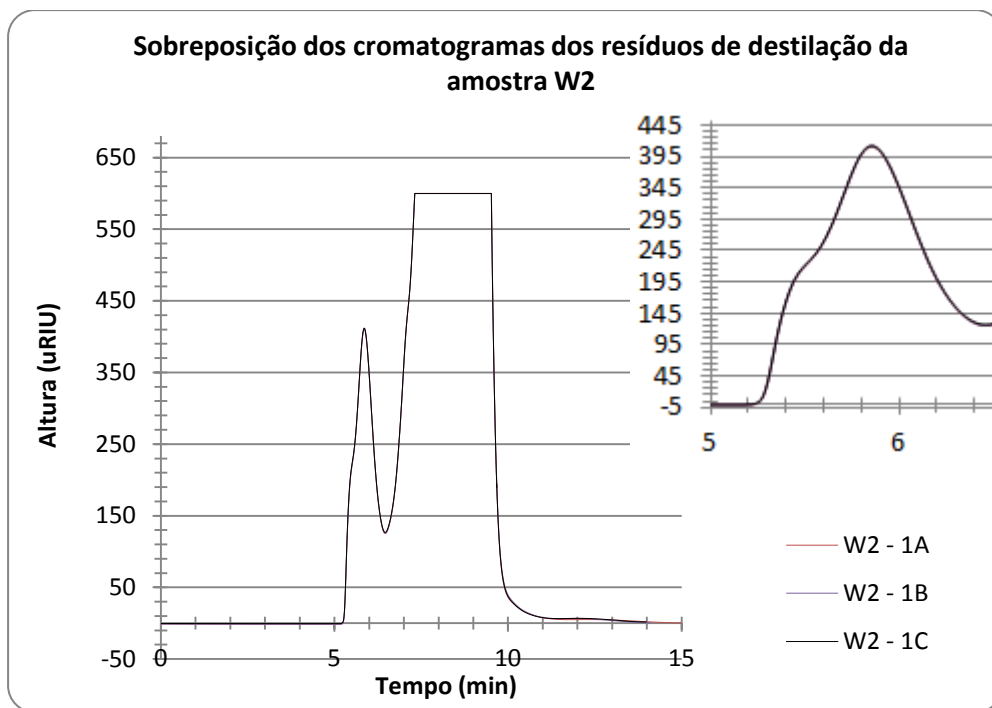
Apêndice F.2 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra D2.



Apêndice F.3 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra X1.

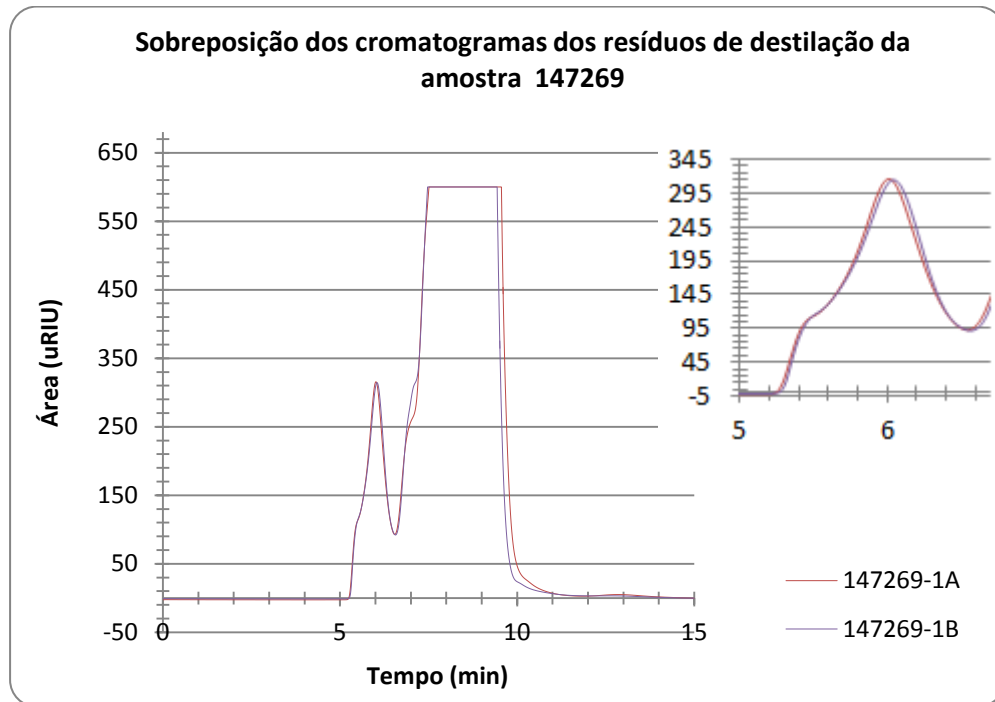


Apêndice F.4 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra X2.

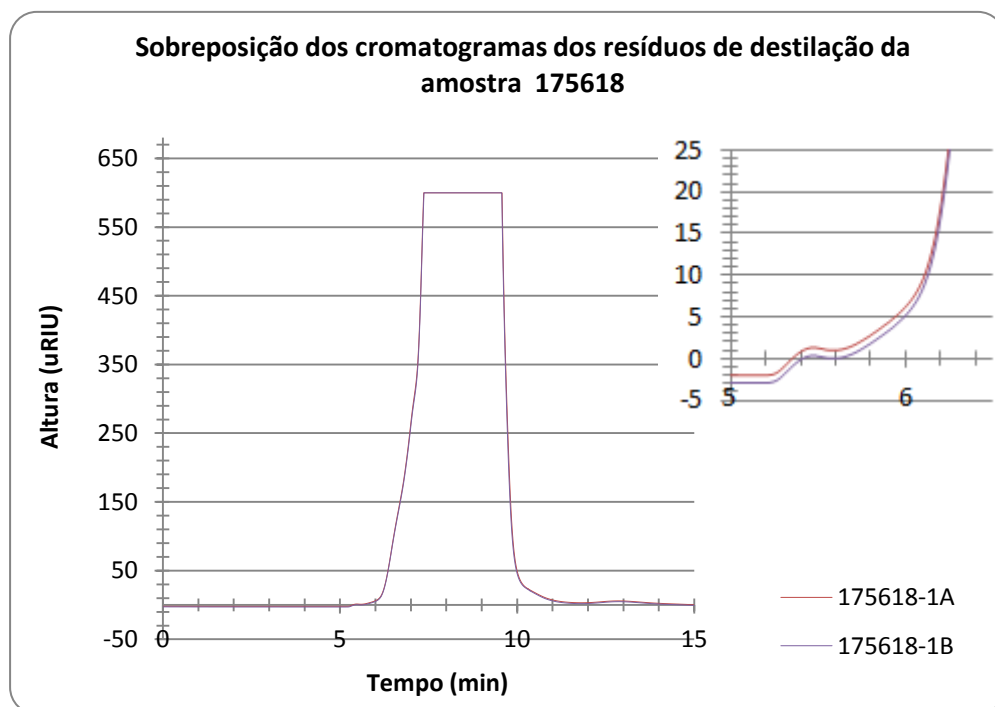


Apêndice F.5 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra W2.

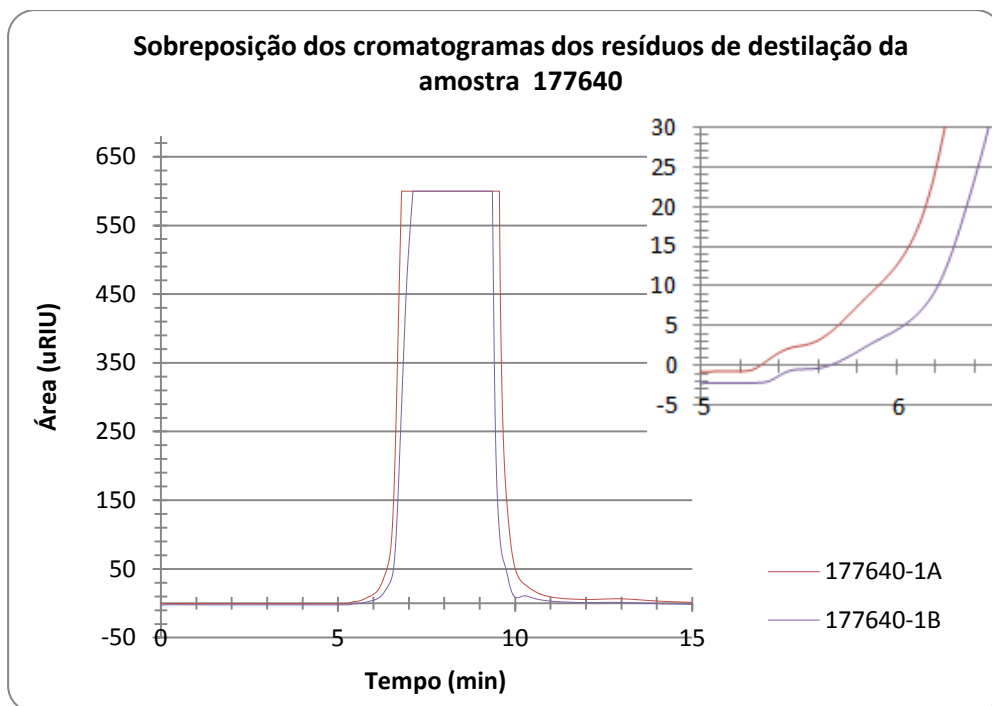
Apêndice G. Resultados de CET dos resíduos de destilação das amostras comerciais de gasolina aditivada.



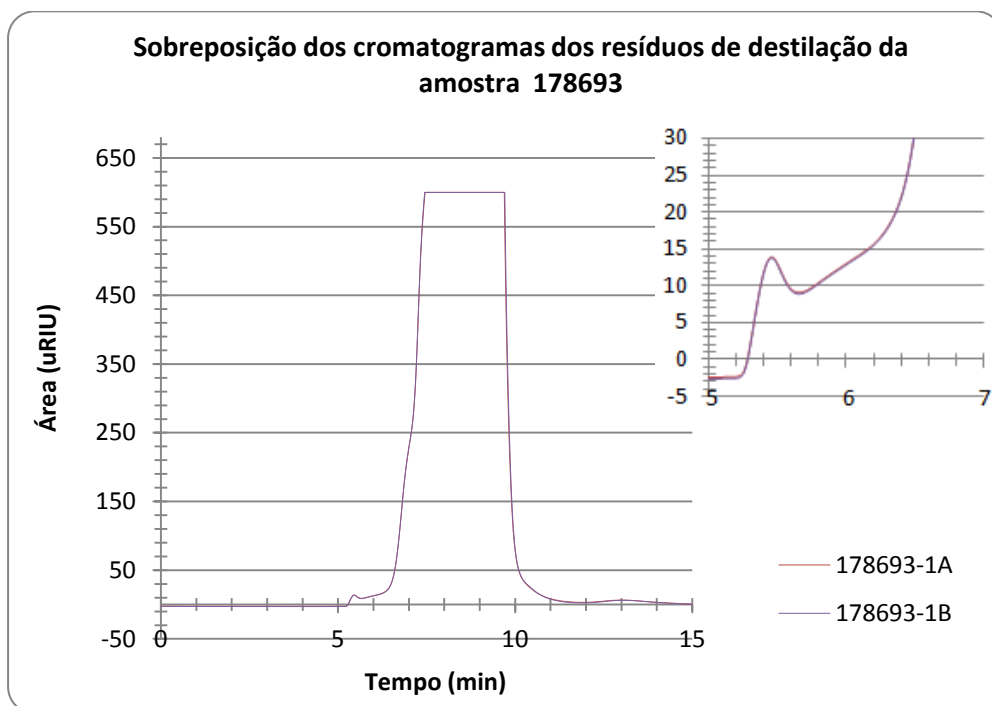
Apêndice G.1 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 147269.



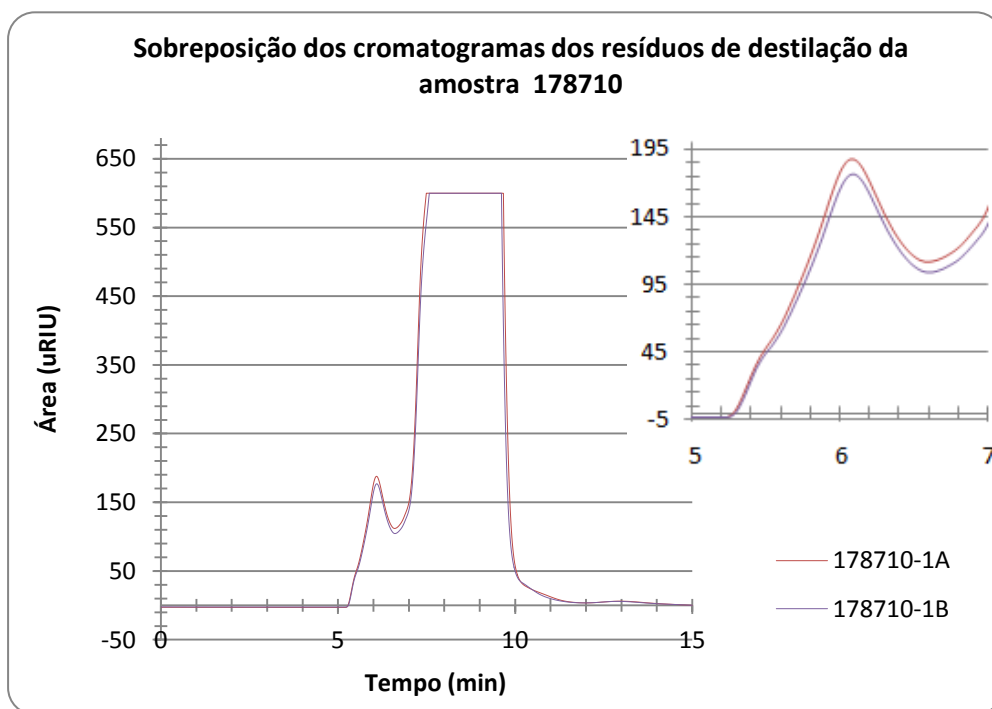
Apêndice G.2 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 175618.



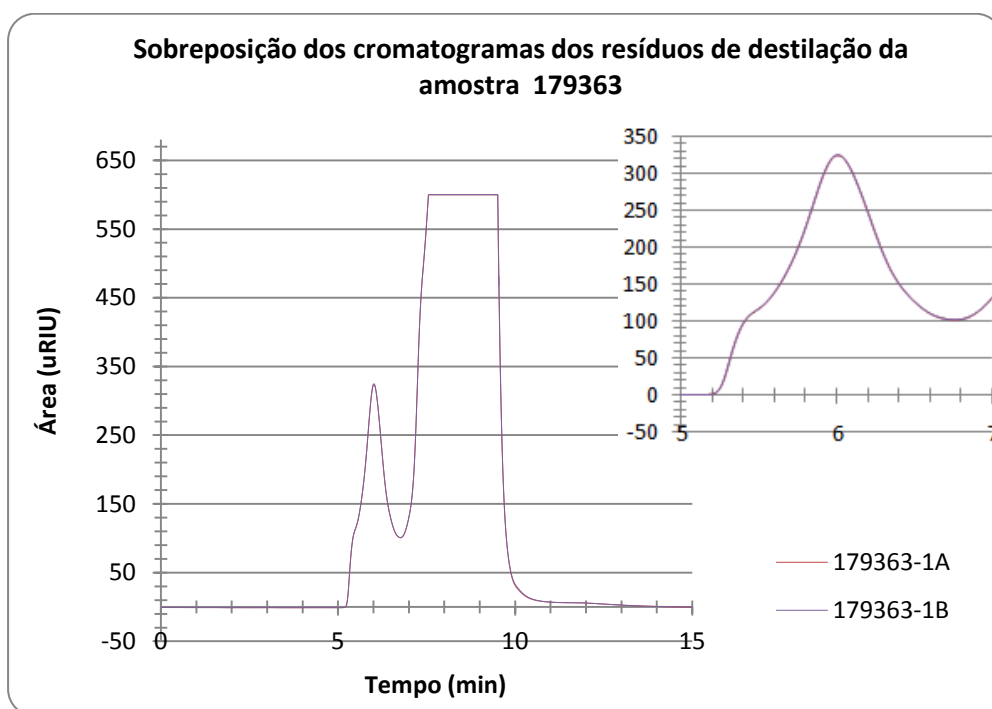
Apêndice G.3 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 177640.



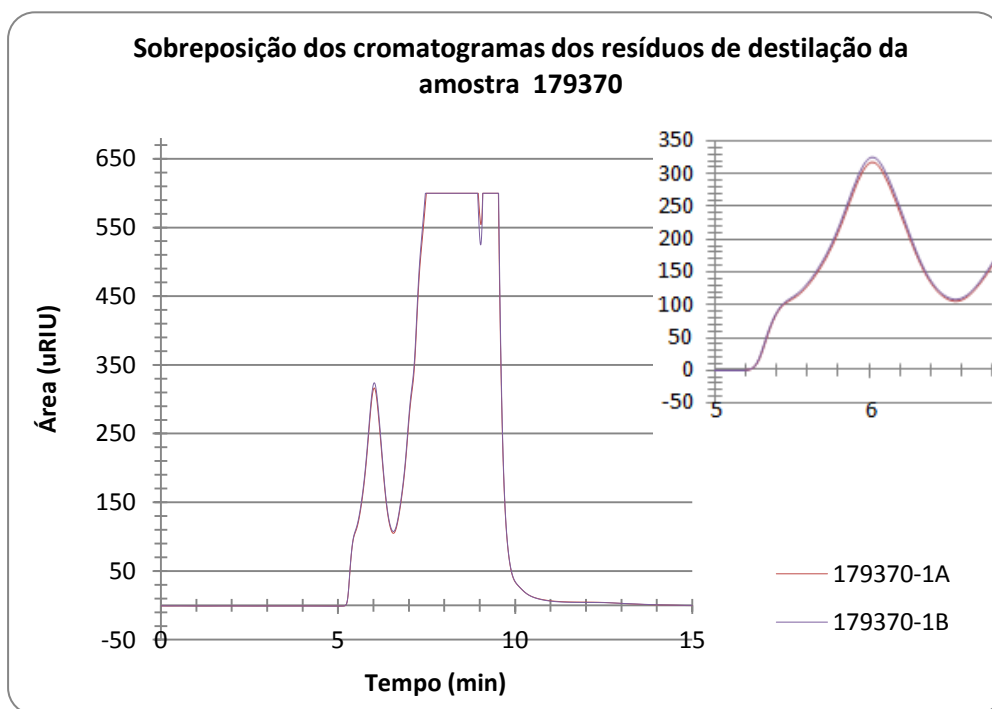
Apêndice G.4 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 178693.



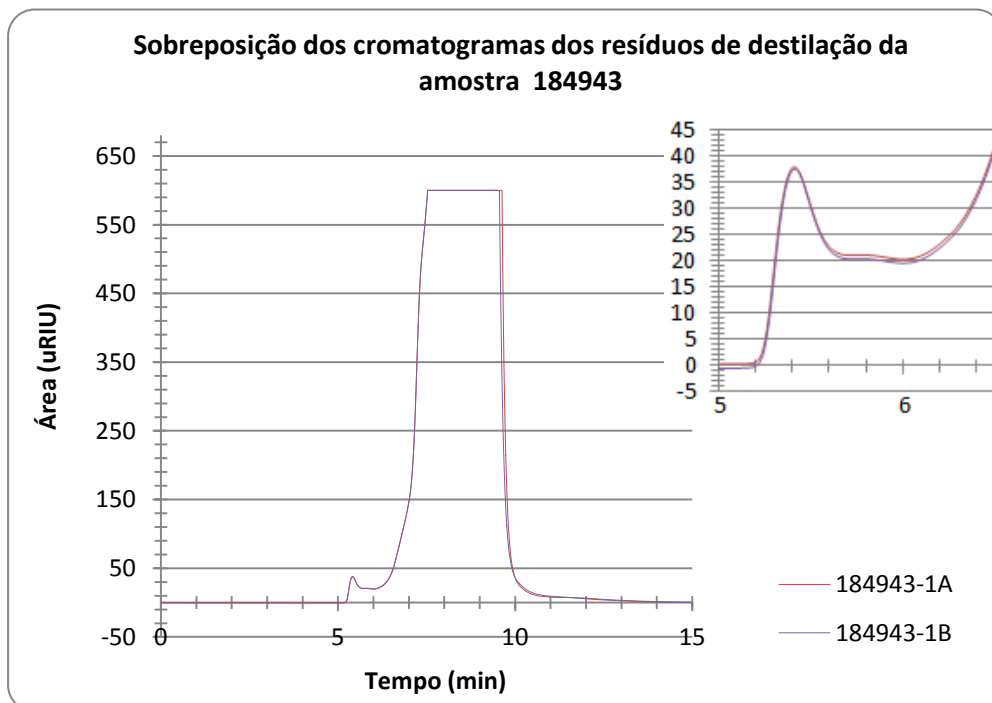
Apêndice G.5 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 178710.



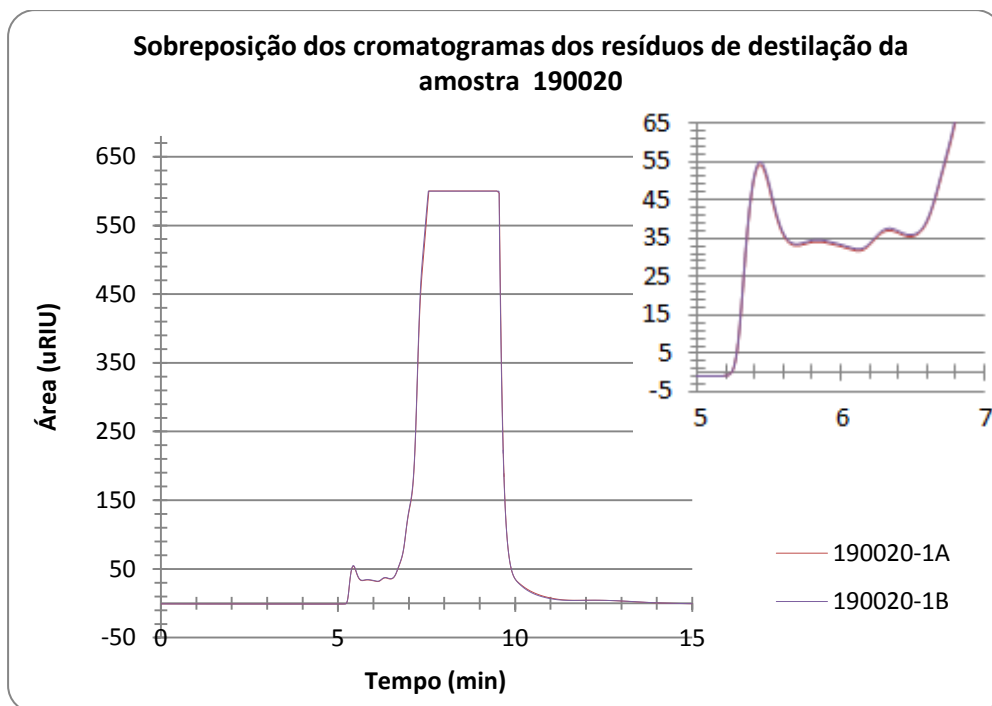
Apêndice G.6 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 179363.



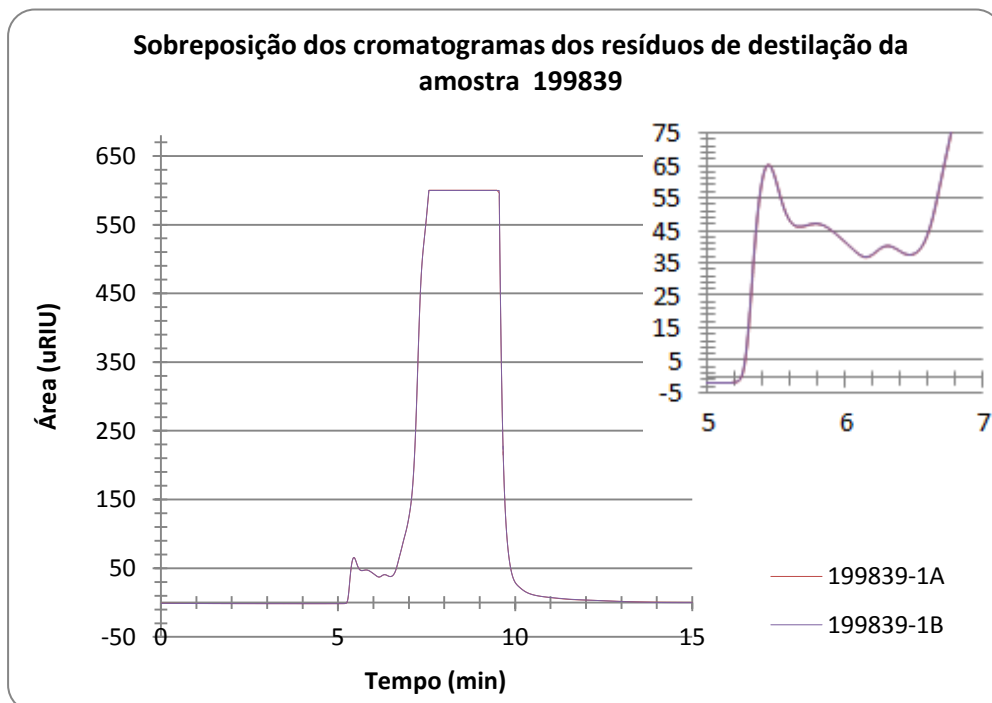
Apêndice G.7 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 179370.



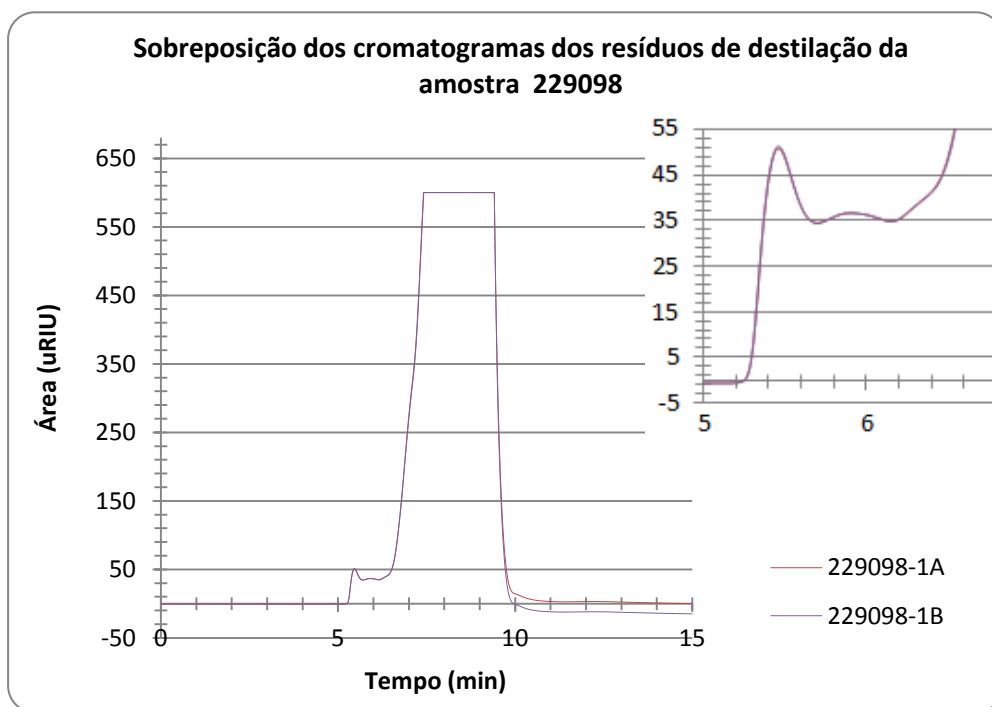
Apêndice G.8 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 184943.



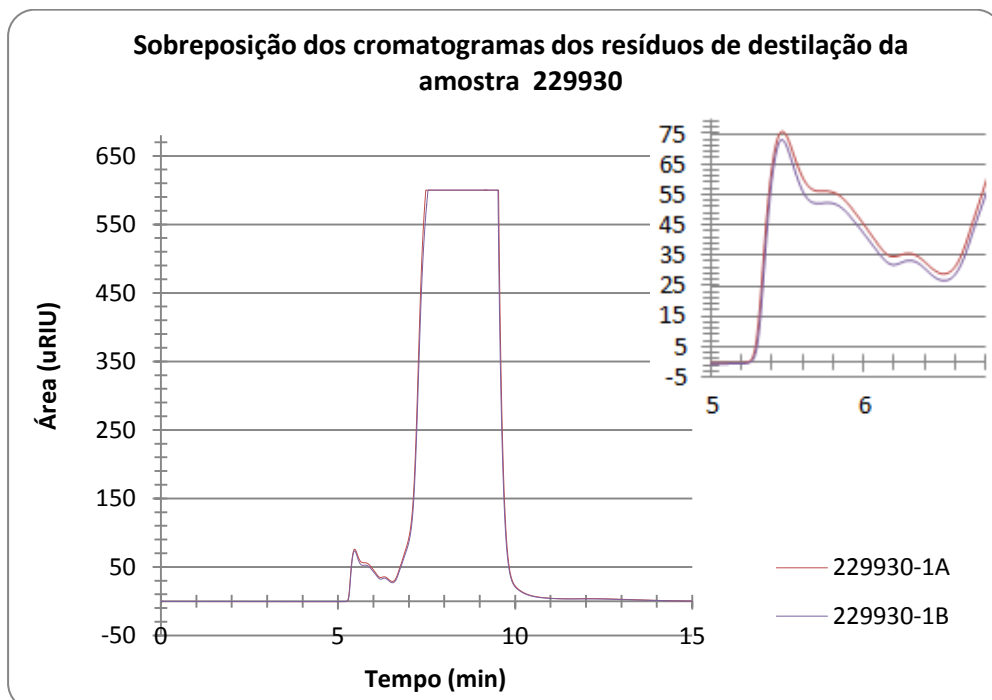
Apêndice G.9 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercialde gasolina aditivada n° 190020.



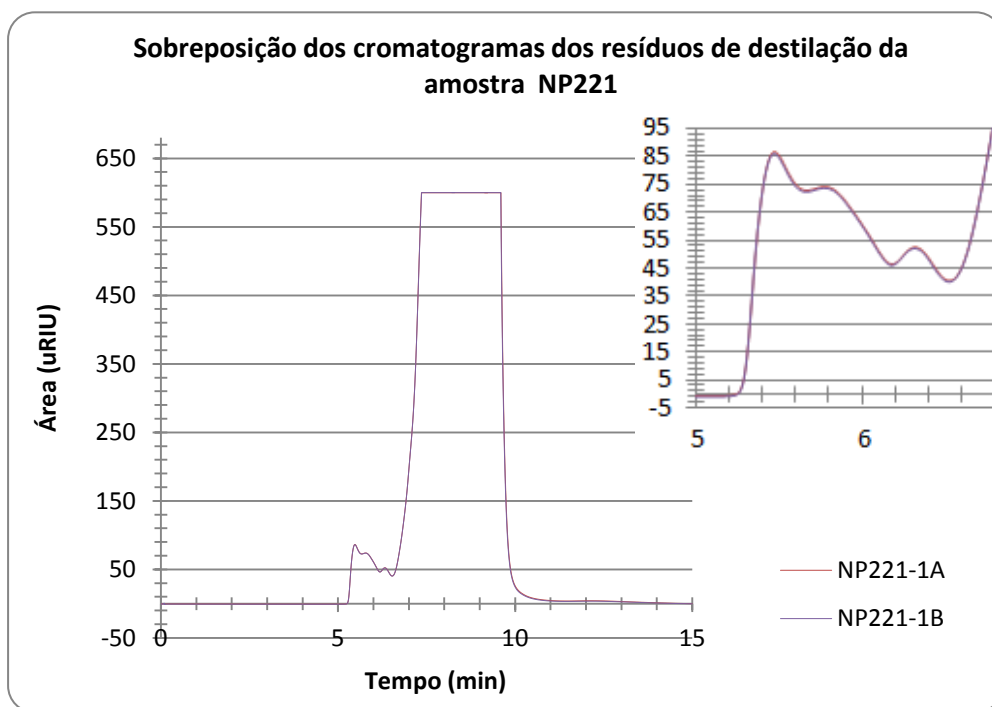
Apêndice G.10 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercialde gasolina aditivada n° 199839.



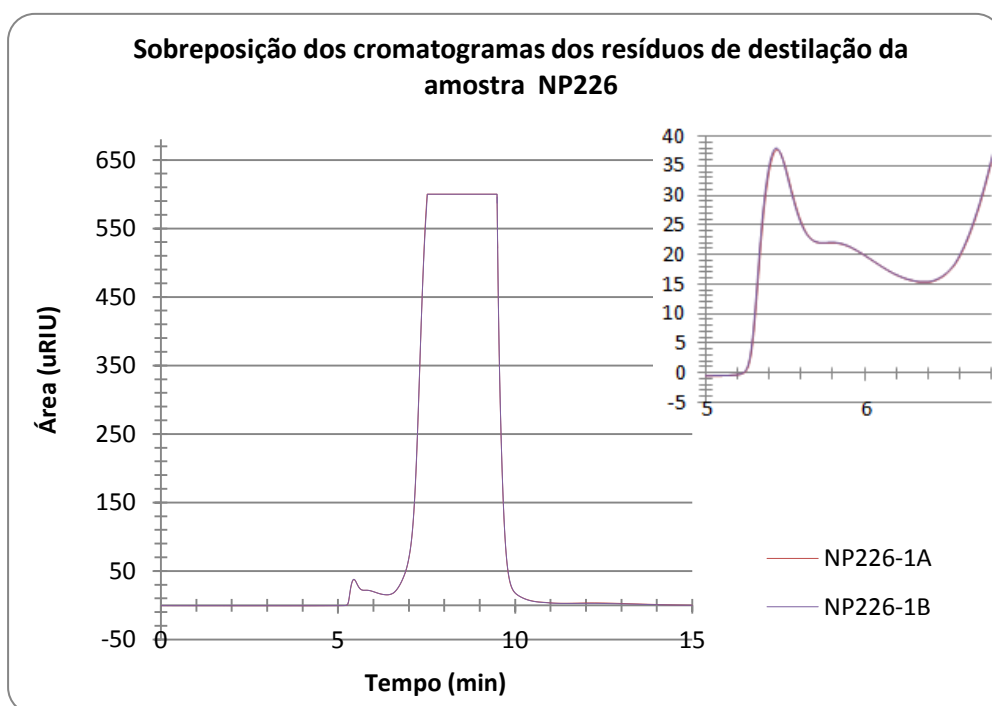
Apêndice G.11 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 229098.



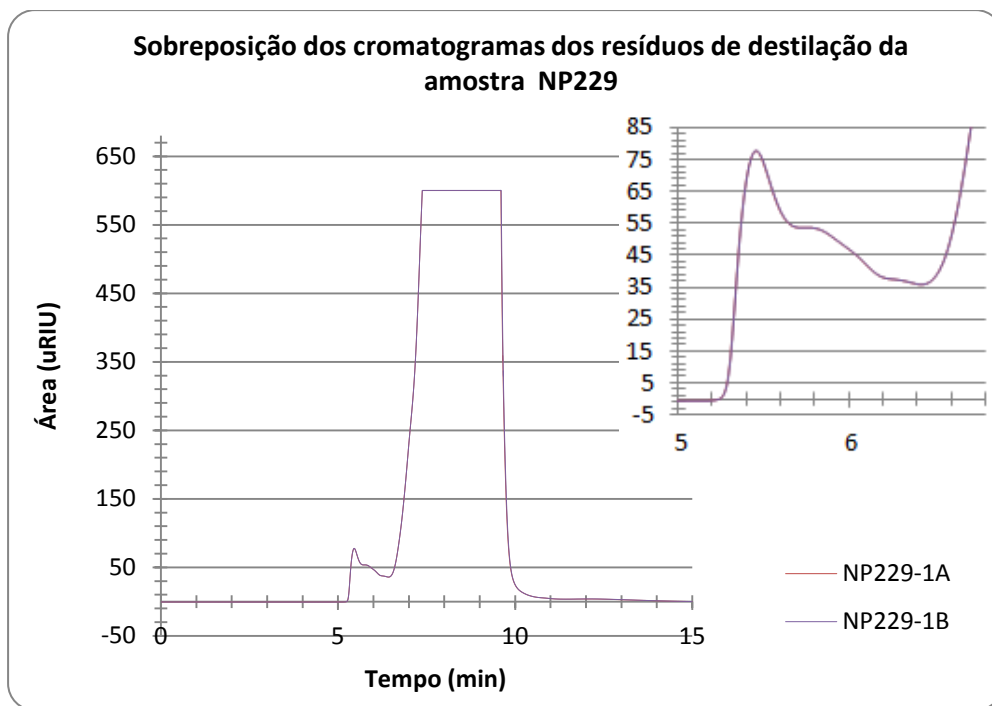
Apêndice G.12 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° 229930.



Apêndice G.13 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº NP221.



Apêndice G.14 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº NP226.



Apêndice G.15 Sobreposição dos cromatogramas dos resíduos de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada n° NP229.

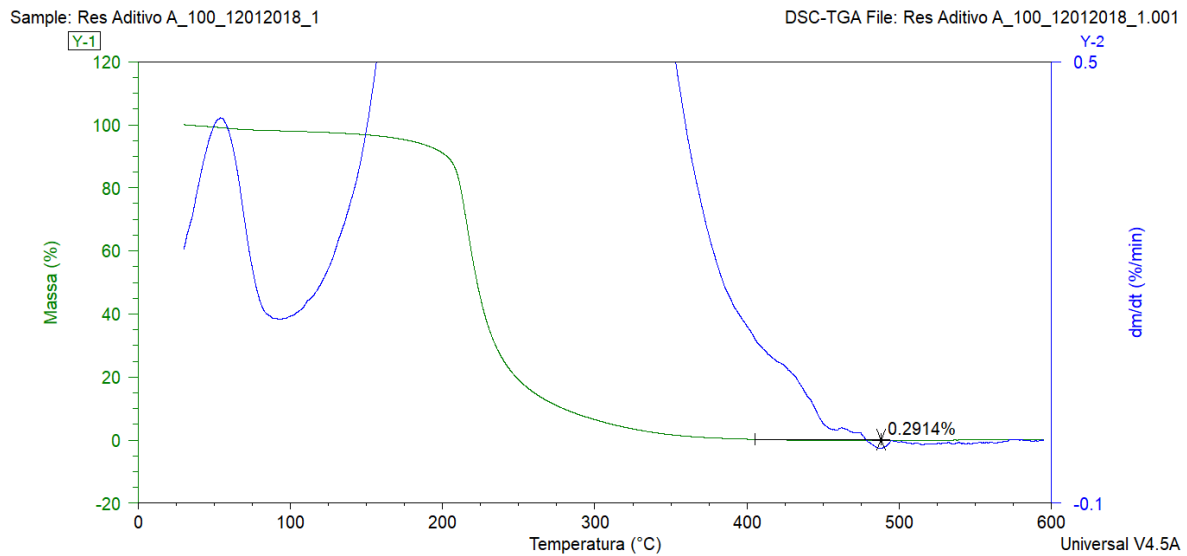
Apêndice H.Dados da etapa de pré-concentração de todas as amostras analisadas por termogravimetria.

Identificação da Amostra	Concentração real (mg.kg ⁻¹)	Distribuidora	PFE (°C)	Massa da proveta (g)	Massa da proveta com gasolina (g)	Massa do balão (g)	Massa do balão com gasolina (g)	Massa da gasolina (g)	Massa do balão com resíduo (g)	Massa do resíduo (g)	Taxa de Concentração (%)
Branco_1	0,00	-	205,9	149,81	225,61	74,8739	-	75,80	76,1380	1,2641	59,96
Solução 100_1	99,94	-	201,9	151,54	227,71	75,8824	-	76,17	77,3700	1,4876	51,20
Solução 500_1	500,15	-	202,8	151,54	227,62	73,7025	-	76,08	75,0141	1,3116	58,01
Solução 1000_1	999,73	-	204,1	151,54	227,75	73,6228	-	76,21	74,9436	1,3208	57,70
Solução 2500_1	2500,00	-	205,2	151,55	227,78	72,6228	-	76,23	73,8405	1,2177	62,60
Solução 5000_1	5000,20	-	202,5	151,54	227,78	73,2591	-	76,24	74,6592	1,4001	54,45
Solução 500_3	500,15	-	205,2	-	-	77,7459	153,2930	75,5471	78,9065	1,1606	65,09
Solução 1000_3	999,73	-	206,6	-	-	70,0128	144,6732	74,6604	71,3120	1,2992	57,47
Solução 2500_3	2500,00	-	203,8	-	-	69,9921	145,5052	75,5131	71,2552	1,2631	59,78
Solução 5000_3	5000,20	-	203,7	151,98	228,27	72,4648	-	76,29	73,8003	1,3355	57,12
Reduc 120_1	121,60	-	213,2	-	-	76,0036	151,4636	75,4600	77,1641	1,1605	65,02
Solução 1000_4	999,73	-				73,7696	149,7086	75,9390	74,9433	1,1737	64,70
Reduc 150_1	157,30	-	213,6	-	-	75,9594	151,1913	75,2319	77,0908	1,1314	66,49
Reduc 200_1	228,21	-	210,7	-	-	73,6158	149,1630	75,5472	74,8087	1,1929	63,33
Reduc_3	1399,83	-	213,1	-	-	69,9090	145,4178	75,5088	71,1147	1,2057	62,63
Regap_3	1089,05	-	204,2	-	-	70,0510	144,9435	74,8925	71,2897	1,2387	60,46
Replan_3	1121,48	-	193,2	-	-	72,5725	147,0842	74,5117	73,6941	1,1216	66,43
Refap_3	1095,58	-	199,7	-	-	76,7456	151,5060	74,7604	77,9444	1,1988	62,36
147269_1	-	Raízen	195,5	137,55	211,82	75,2530	-	74,27	76,2930	1,0400	71,41
175618_1	-	-	199,6	146,09	222,04	75,8611	-	75,95	77,0104	1,1493	66,08

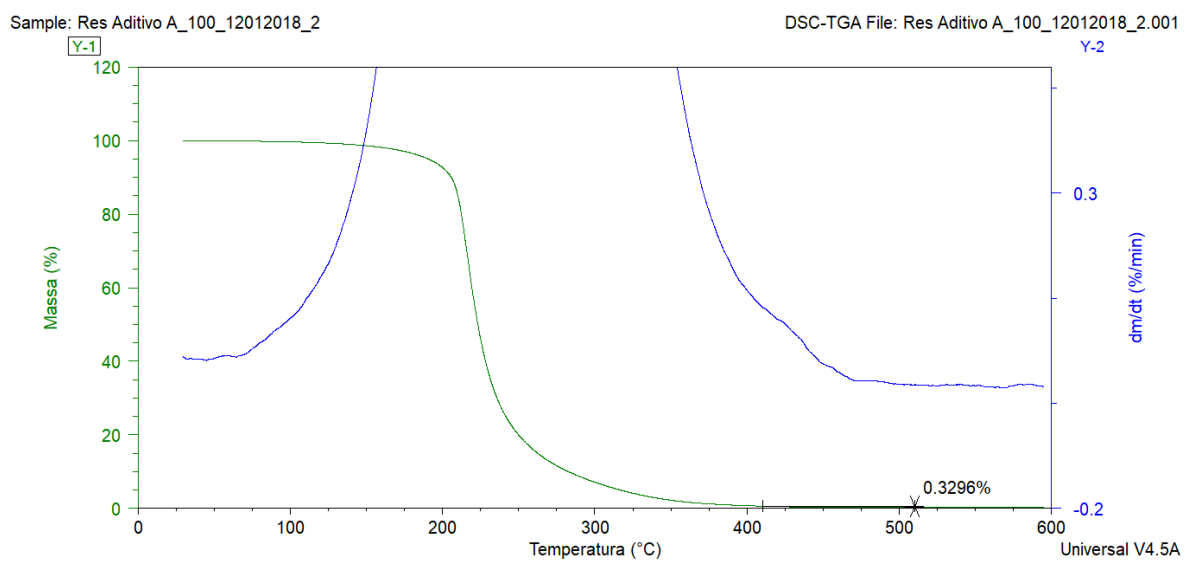
177640_1	-	-	186,3	146,41	220,07	73,2469	-	73,66	74,5580	1,3111	56,18
178693_1	-	Alesat	201,2	146,07	221,78	73,2556	-	75,71	74,4524	1,1968	63,26
178710_1	-	-	203,4	146,07	221,85	75,8762	-	75,78	77,0097	1,1335	66,85
179363_1	-	Raízen	201,1	146,04	222,00	72,4027	-	75,96	73,5445	1,1418	66,53
179370_1	-	Raízen	203,7	146,14	222,16	75,3778	-	76,02	76,5748	1,1970	63,51
184943_1	-	Alesat	202,0	146,04	221,99	72,9338	-	75,95	74,0357	1,1019	68,93
190020_1	-	Br	204,7	146,13	222,54	71,5911	-	76,41	72,6947	1,1000	69,46
199839_1	-	Br	201,5	146,22	222,11	76,7706	-	75,89	77,9562	1,1856	64,01
229098_1	-	Br	194,9	-	-	73,6018	148,3858	74,7840	74,8848	1,2830	58,29
229930_1	-	Br	201,1	-	-	76,7549	151,3976	74,6427	77,9119	1,1570	64,51
NP221_1	-	Ipiranga	205,2	-	-	70,0016	144,6574	74,6558	71,2351	1,2335	60,52
NP226_1	-	Alesat	191,7	-	-	72,7693	147,619	74,8497	73,9629	1,1936	62,71
NP229_1	-	Ipiranga	195,0	-	-	72,6152	147,3188	74,7036	73,8443	1,2291	60,78

PFE = Ponto Final de Ebulição

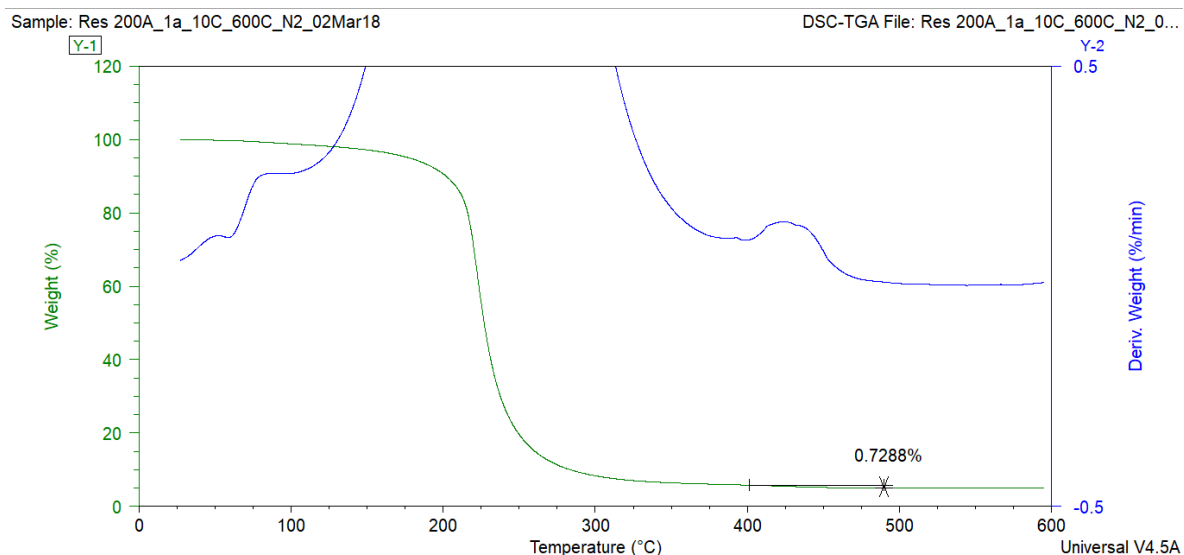
Apêndice I. Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolina das amostras de verificação.



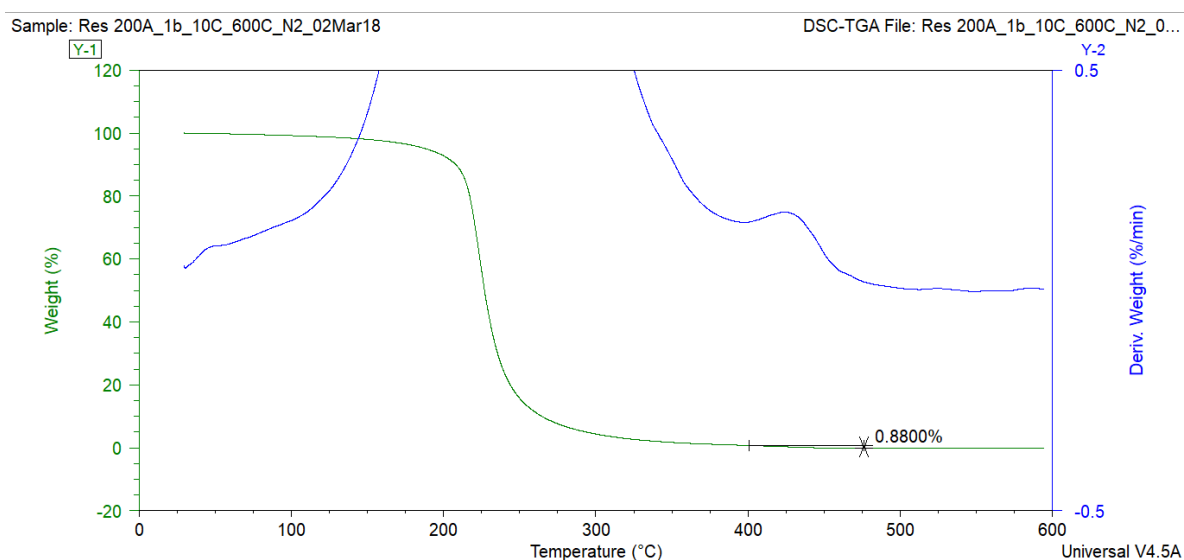
Apêndice I.1 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 100_1a com 99,94 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



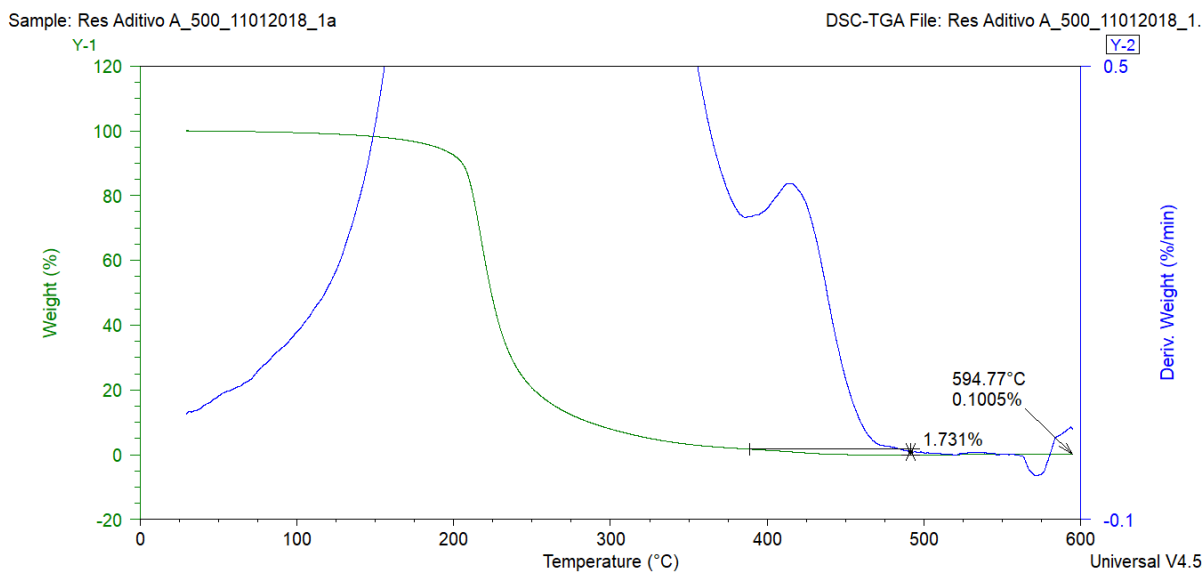
Apêndice I.2 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 100_1b com 99,94 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



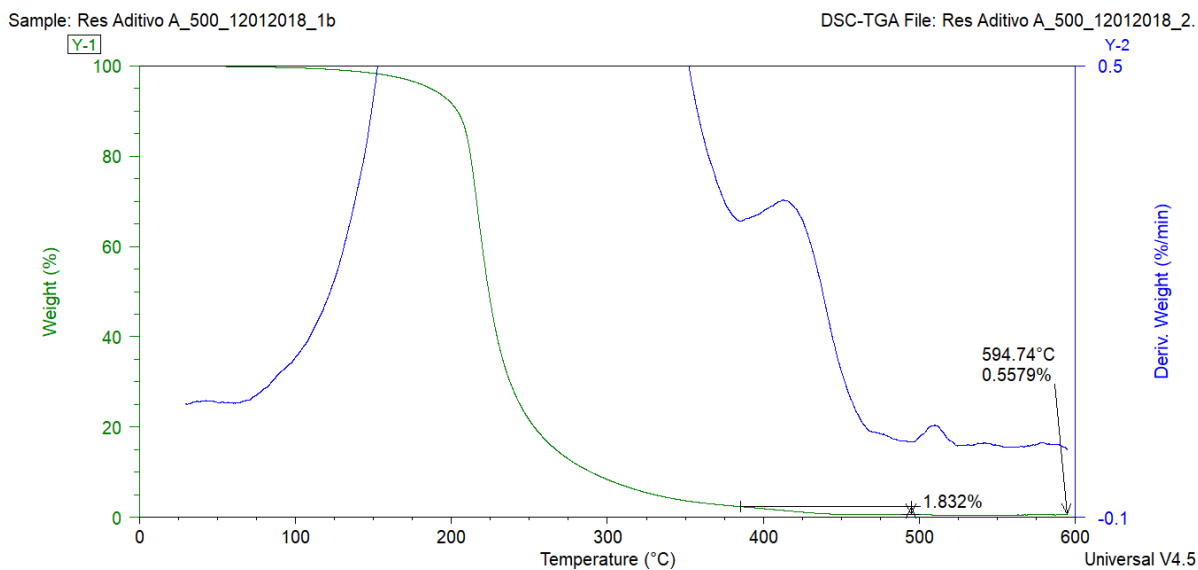
Apêndice I.3 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 200_1a com 228,21 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



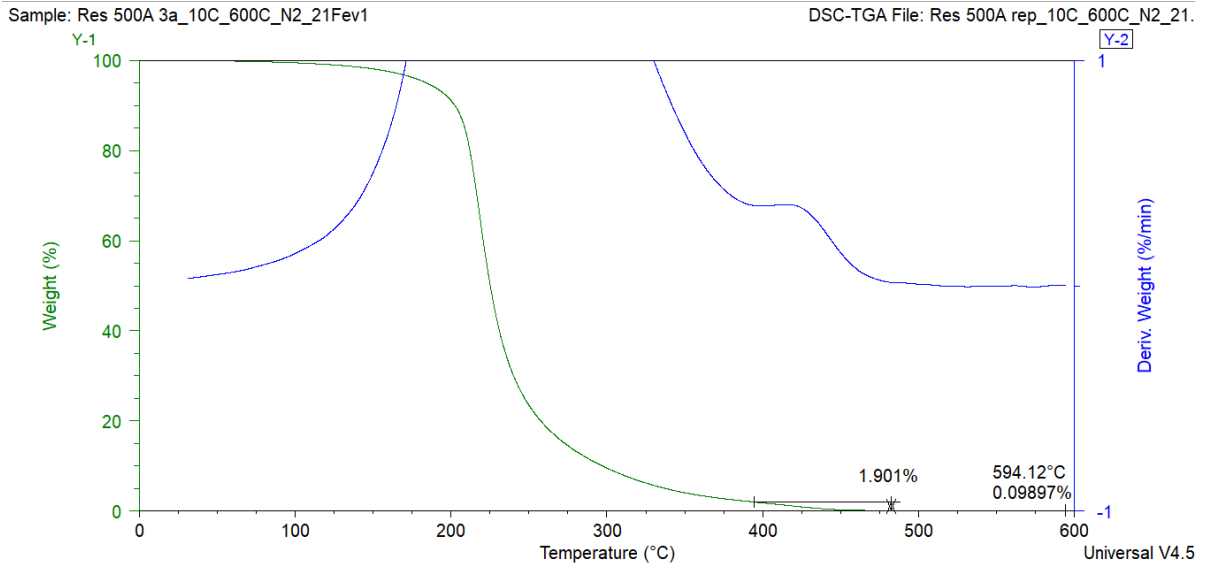
Apêndice I.4 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 200_1b com 228,21 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



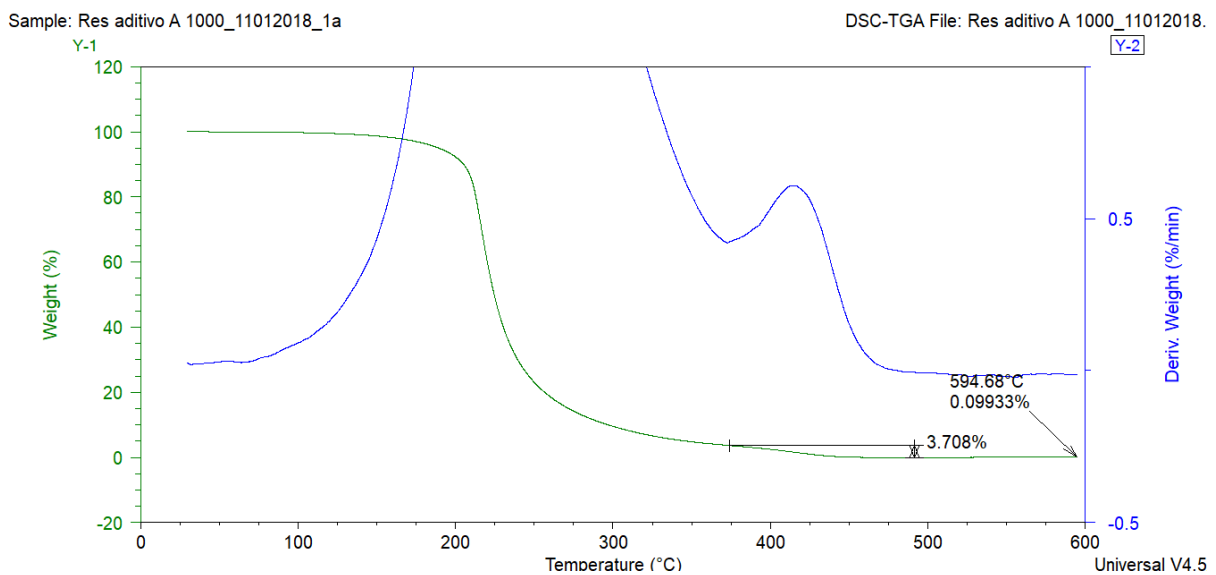
Apêndice I.5 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 500_1a com $500,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



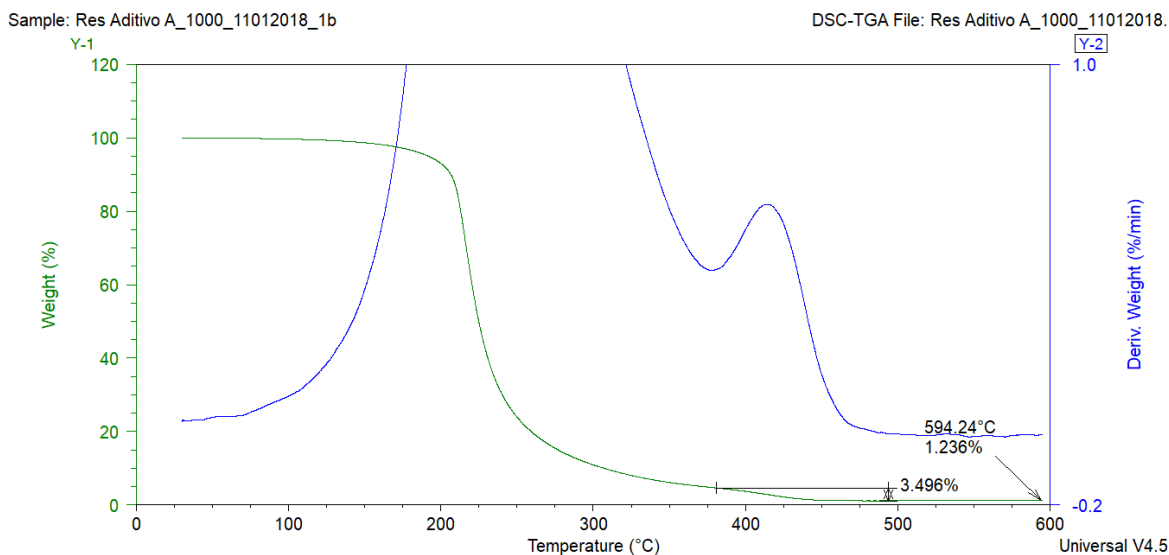
Apêndice I.6 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 500_1b com $500,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



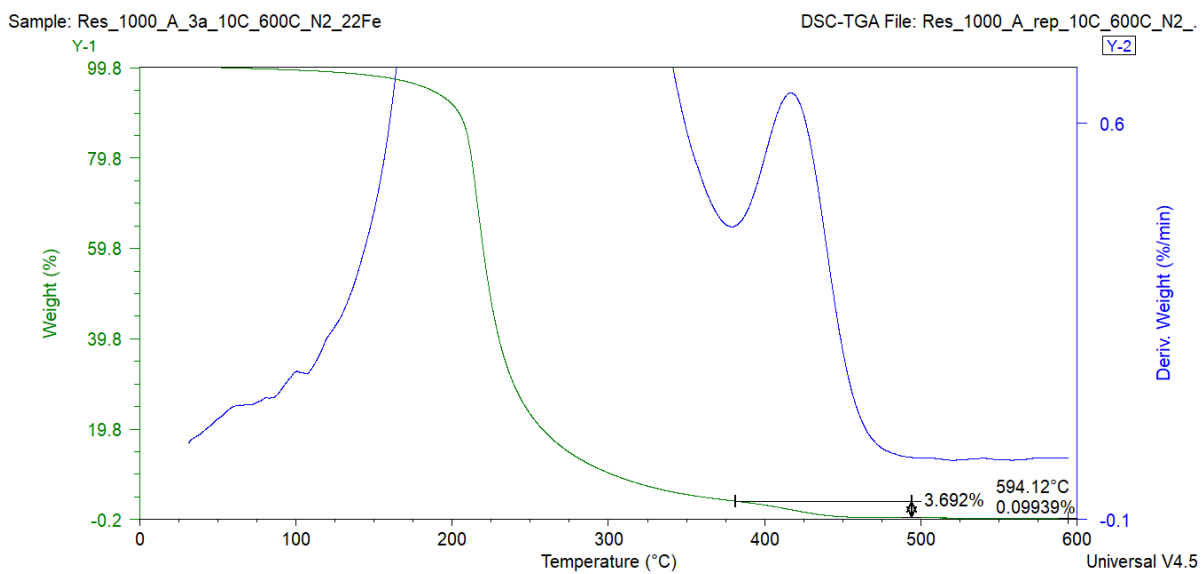
Apêndice I.7 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 500_3a com $500,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



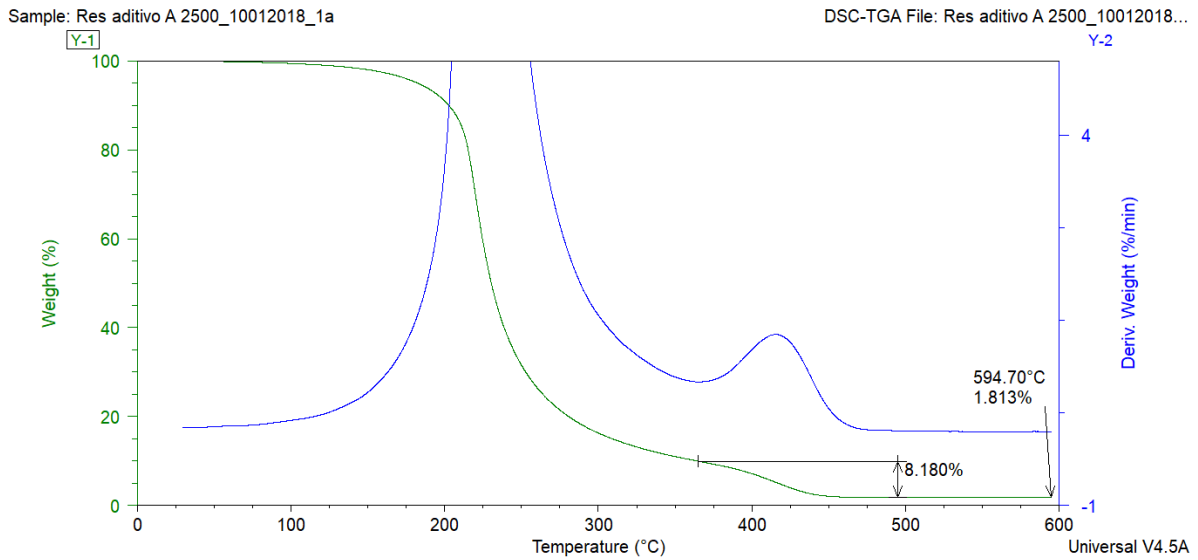
Apêndice I.8 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 1000_1a com $999,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



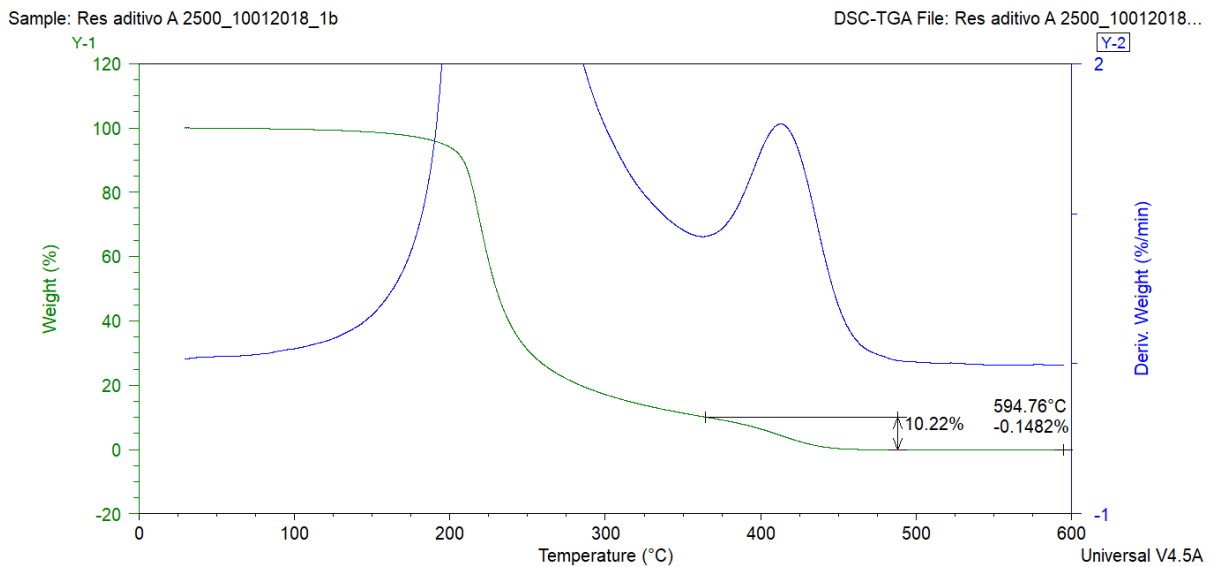
Apêndice I.9 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 1000_1b com $999,73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do aditivo A.



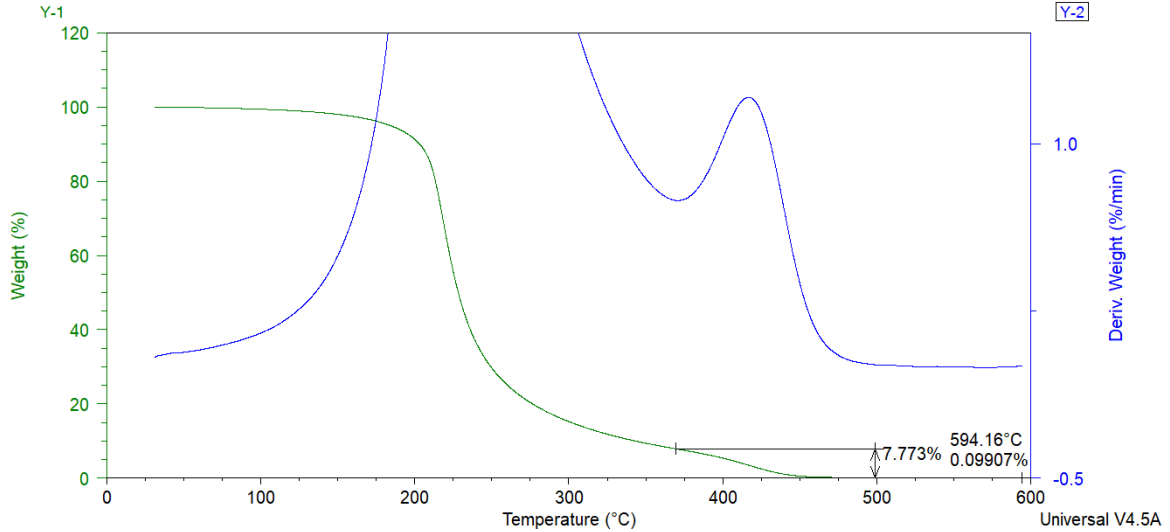
Apêndice I.10 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 1000_3a com $999,73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do aditivo A.



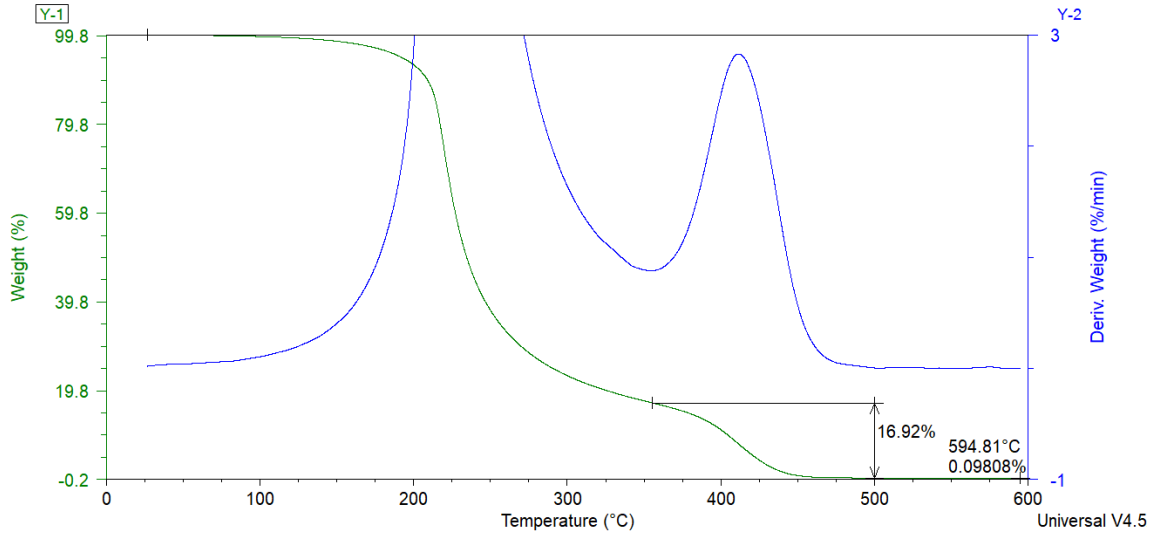
Apêndice I.11 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 2500_1a com 2500,00 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



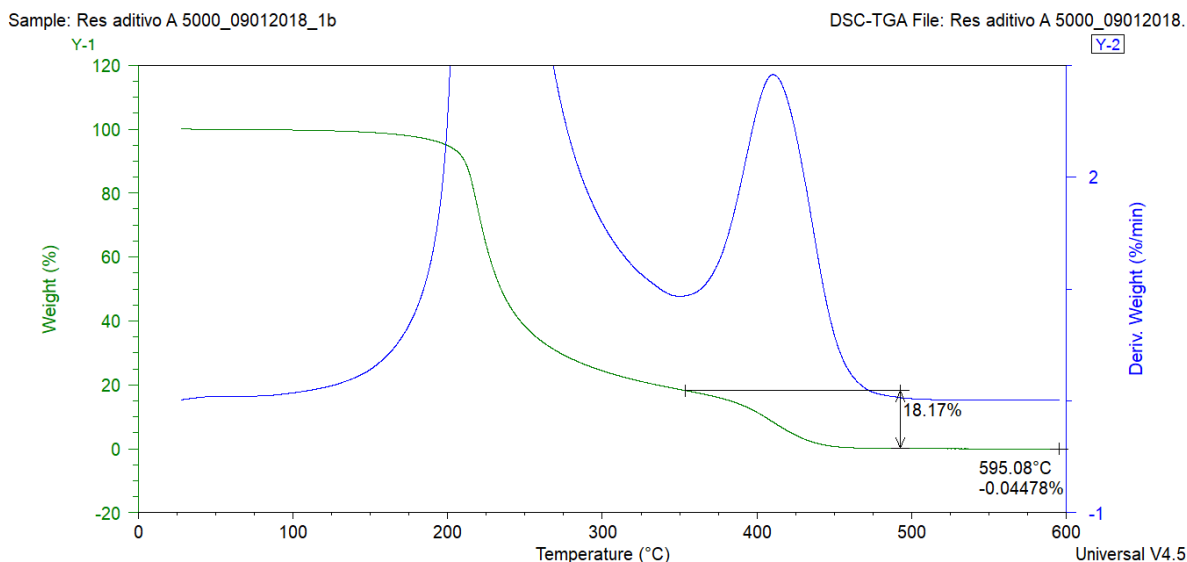
Apêndice I.12 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 2500_1b com 2500,00 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



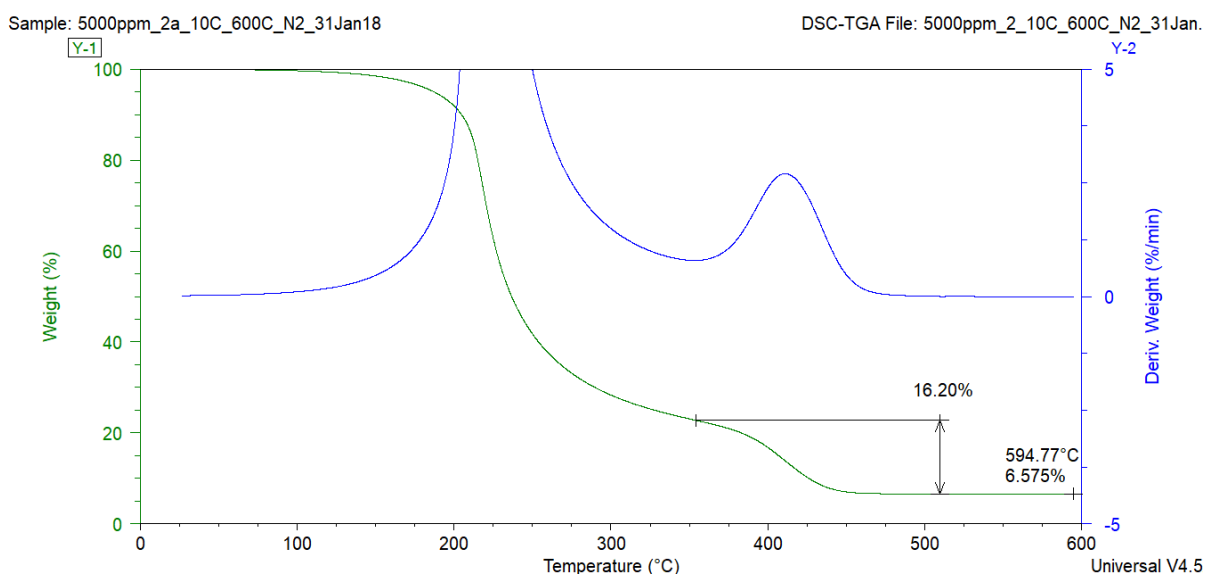
Apêndice I.13 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 2500_3a com $2500,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



Apêndice I.14 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 5000_1a com $5000,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



Apêndice I.15 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 5000_1b com 5000,20 mg.kg⁻¹ do aditivo A.



Apêndice I.16 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação 5000_3a com 5000,20 mg.kg⁻¹ do aditivo A.

Apêndice J. Regressão pela ferramenta de análise de dados do Excel. Resumo de Resultado obtido pela curva de concentração de aditivos na gasolina *versus* perda de massa do PA no resíduo de destilação da gasolina.

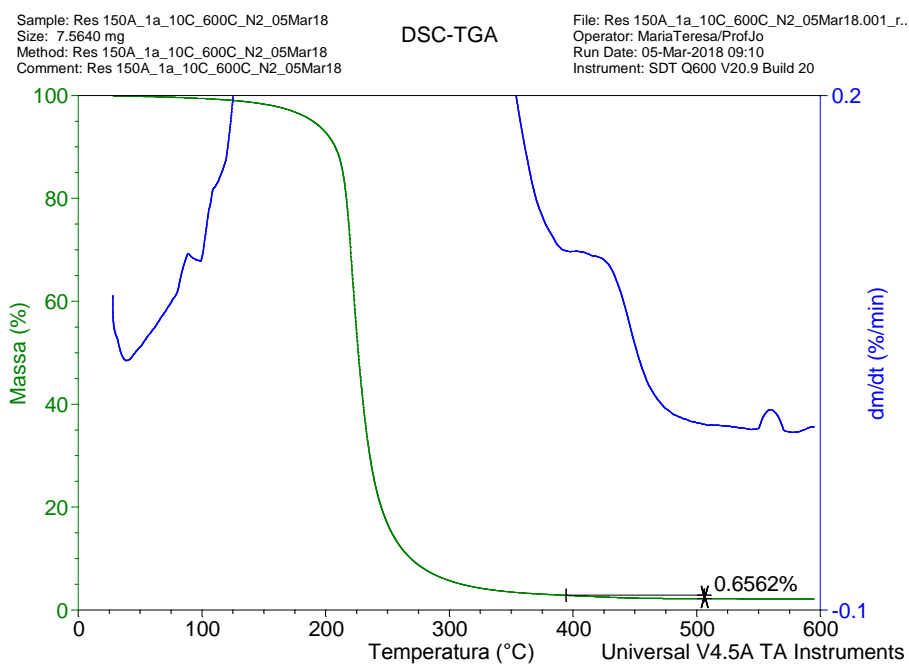
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,99996
R-Quadrado	0,99991
R-quadrado ajustado	0,99987
Erro padrão	0,07771
Observações	4

ANOVA

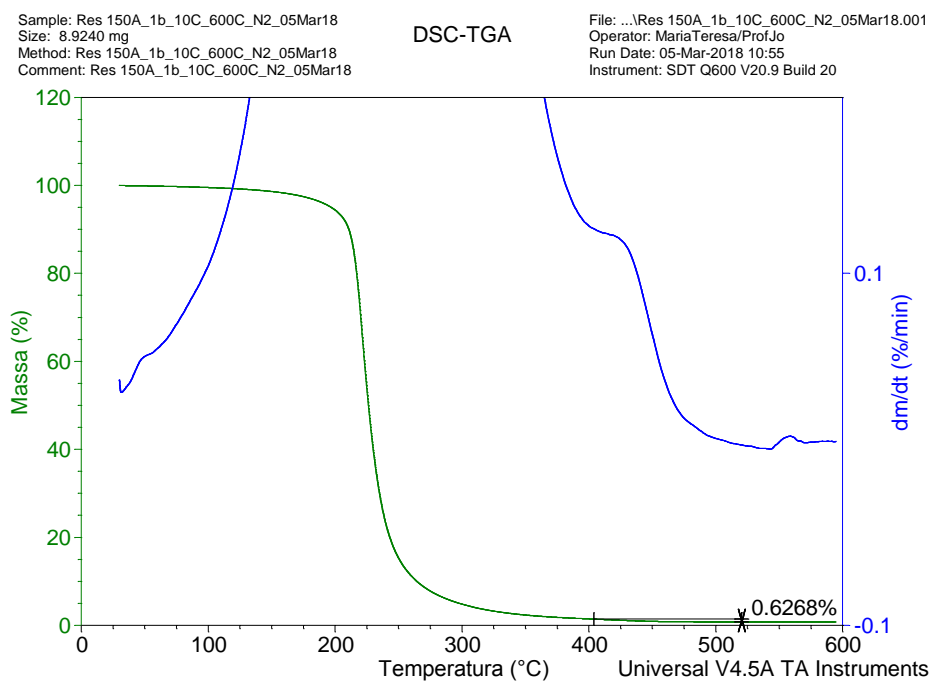
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	140,38562	140,38562	23247,88452	4,30119E-05
Resíduo	2	0,01207	0,00604		
Total	3	140,39770			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,20205	0,06328	3,19265	0,08568	-0,07025	0,47434	-0,07025	0,47434
variável X	0,00338	2,22014E-05	152,47257	4,30119E-05	0,00329	0,00348	0,00329	0,00348

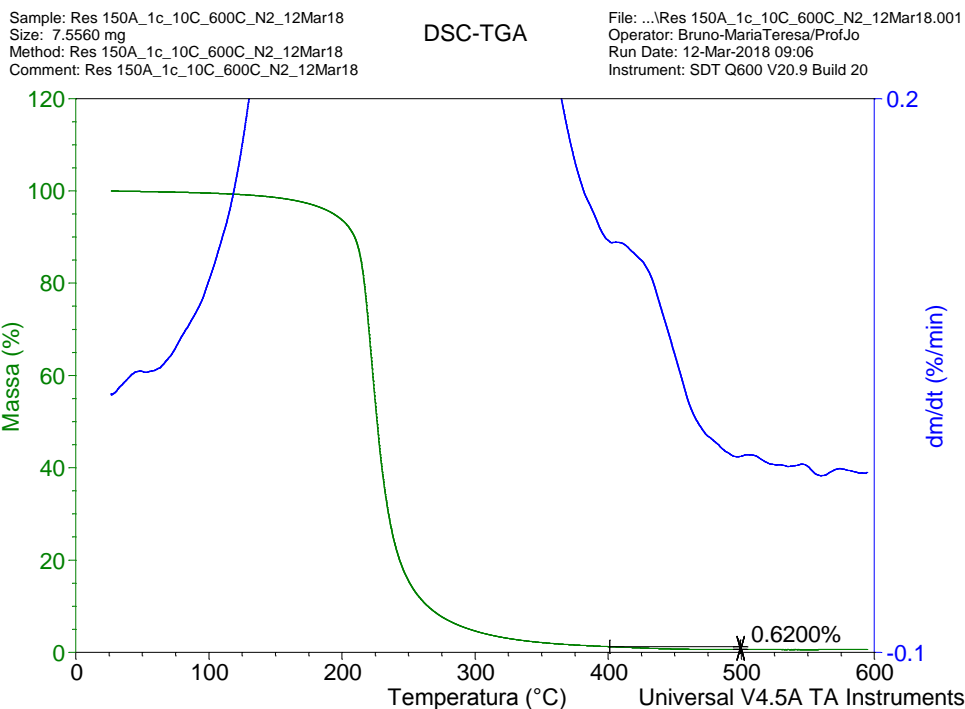
Apêndice K. Resultados das seis determinações de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolina da amostra de verificação com $157,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de aditivo A.



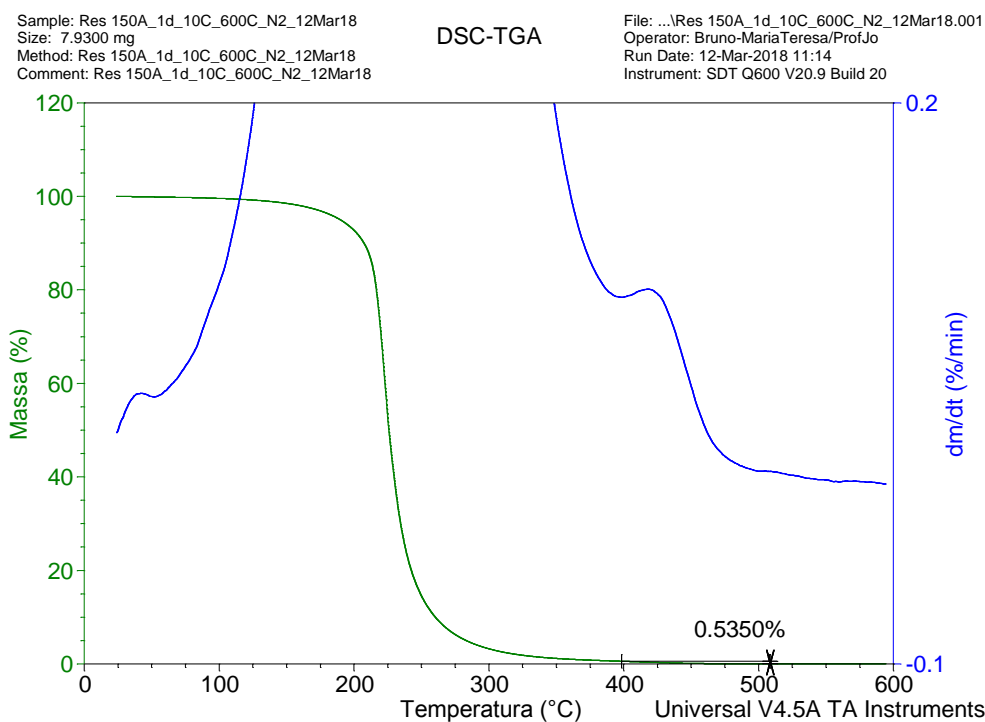
Apêndice K.1 Resultado da 1ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



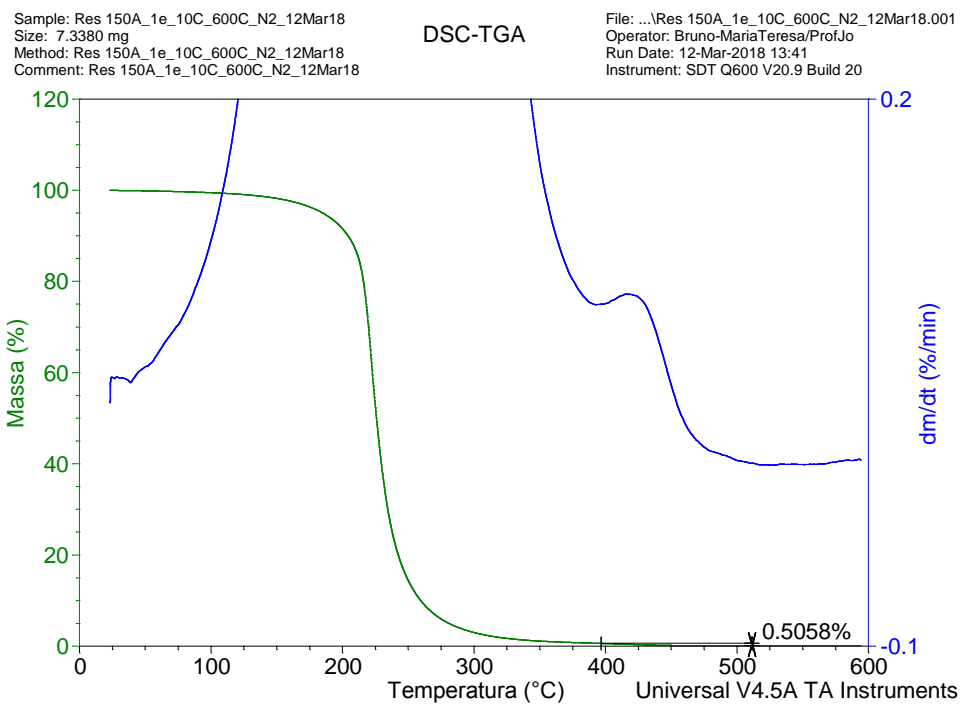
Apêndice K.2 Resultado da 2ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



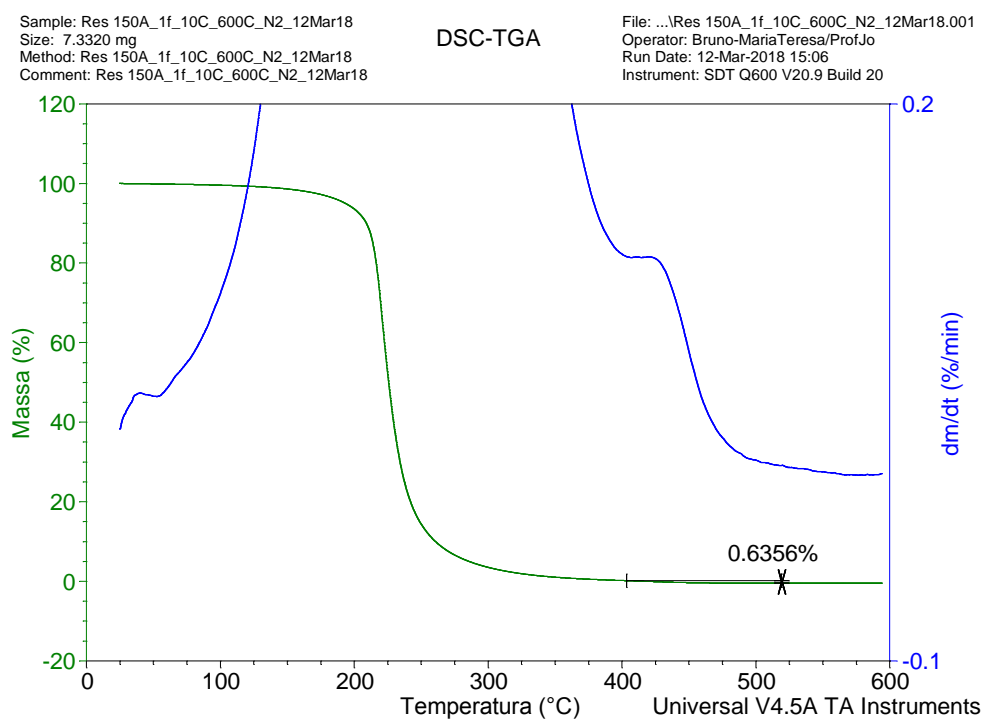
Apêndice K.3 Resultado da 3ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3\text{mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.



Apêndice K.4 Resultado da 4ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3\text{mg.kg}^{-1}$ do aditivo A.

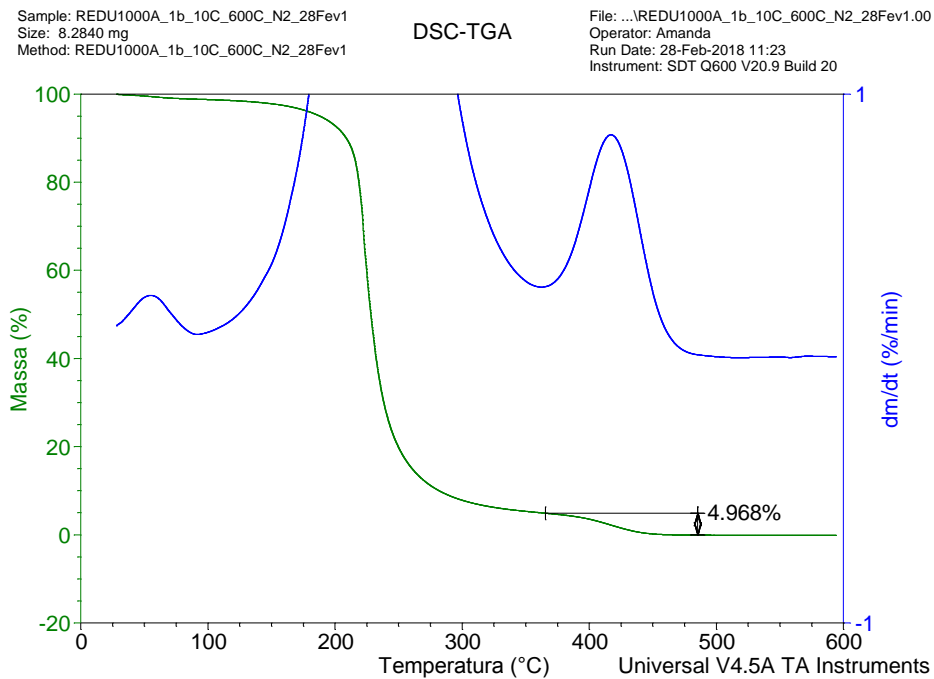


Apêndice K.5 Resultado da 5ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do aditivo A.

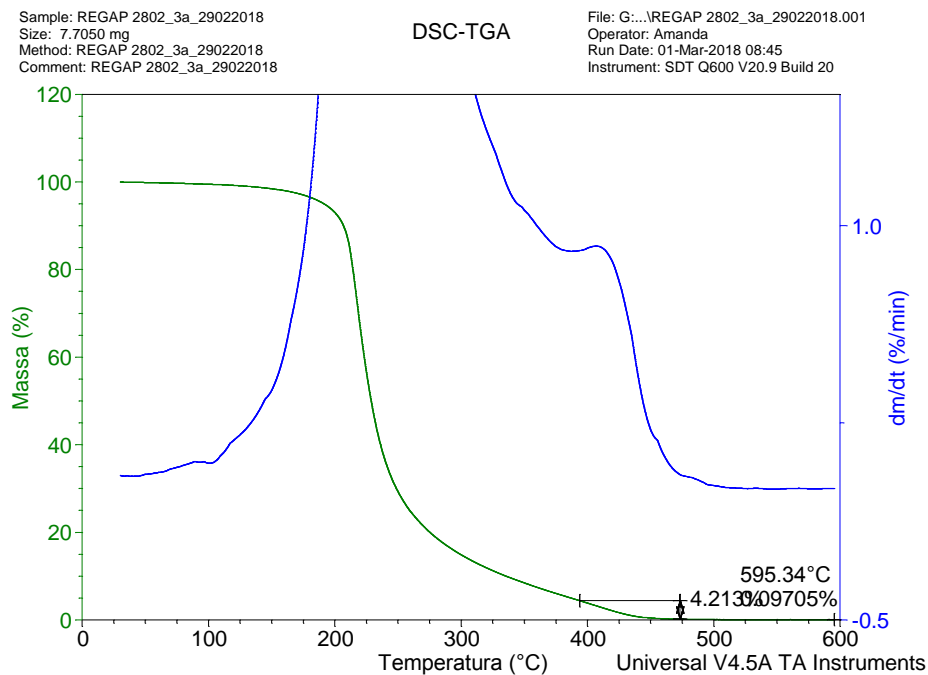


Apêndice K.6 Resultado da 6ª determinação de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra de verificação com $157,3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do aditivo A.

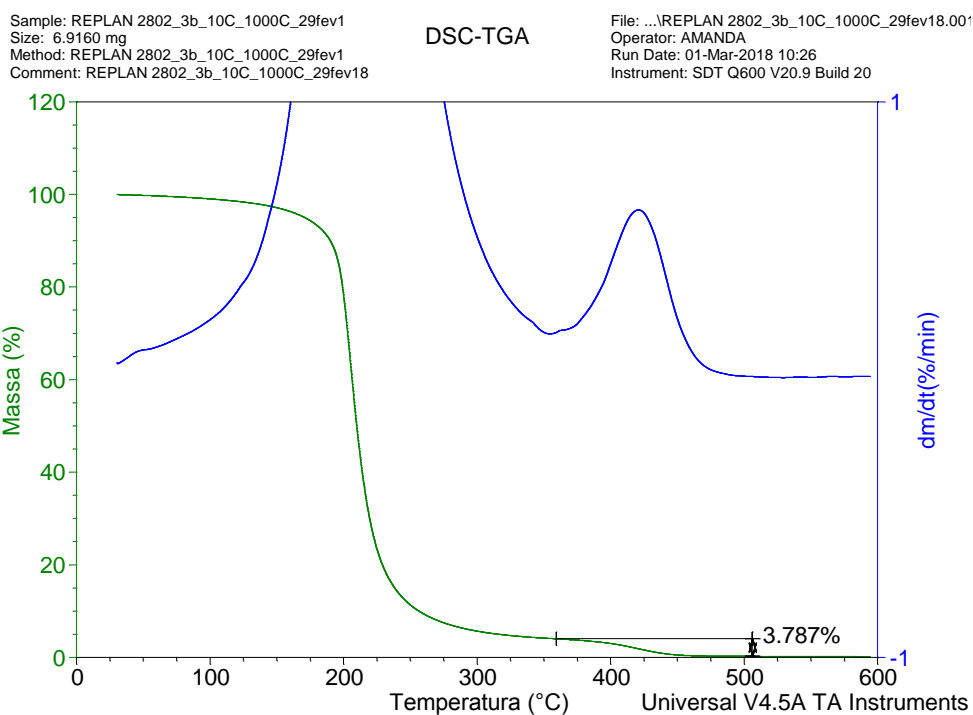
Apêndice L. Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação de gasolinas de verificação de diferentes origens com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A.



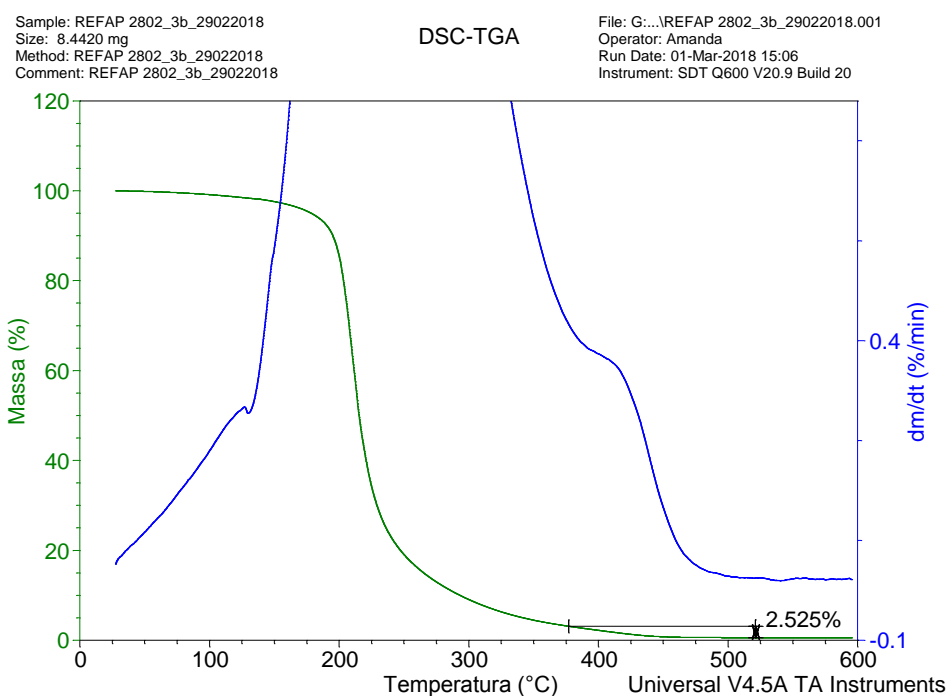
Apêndice L.1 Resultados de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra REDUC_3 com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A.



Apêndice L.2 Resultados de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra REGAP_3 com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A.

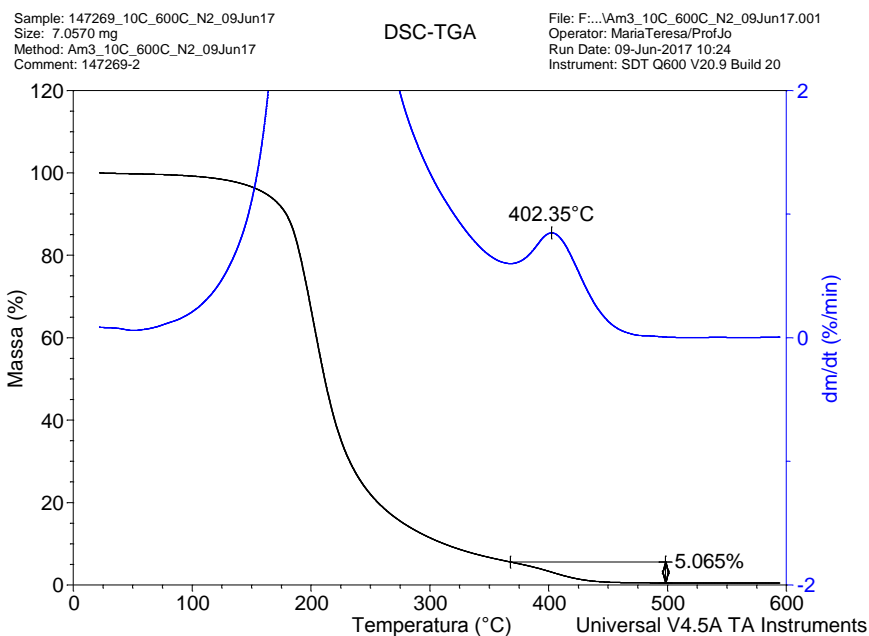


Apêndice L.3 Resultados de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra REPLAN_3 com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A.

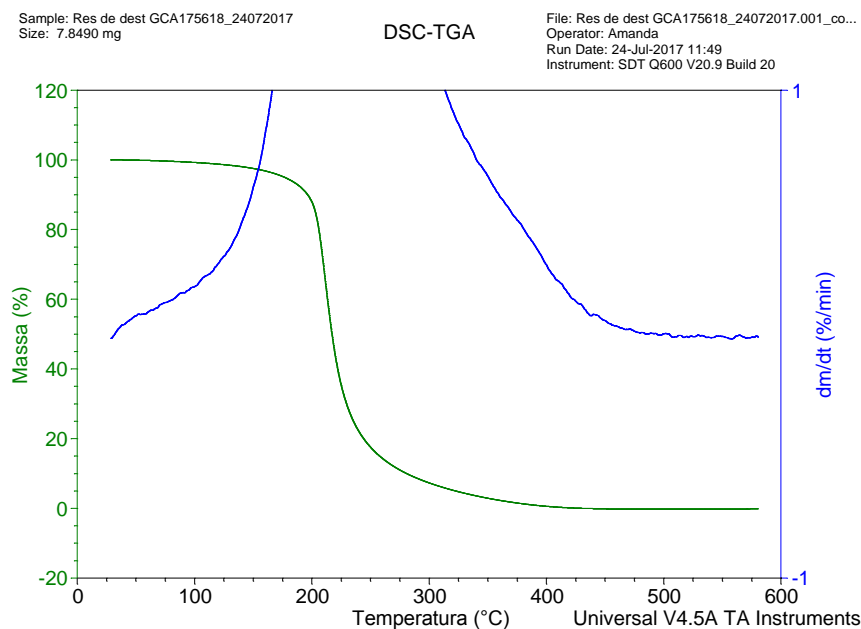


Apêndice L.4 Resultados de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra REFAP_3 com concentração nominal de 1000 mg.kg^{-1} de aditivo A.

Apêndice M. Resultados de TG e DTG dos resíduos de destilação das amostras comerciais de gasolina aditivada.



Apêndice M.1 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 147269.

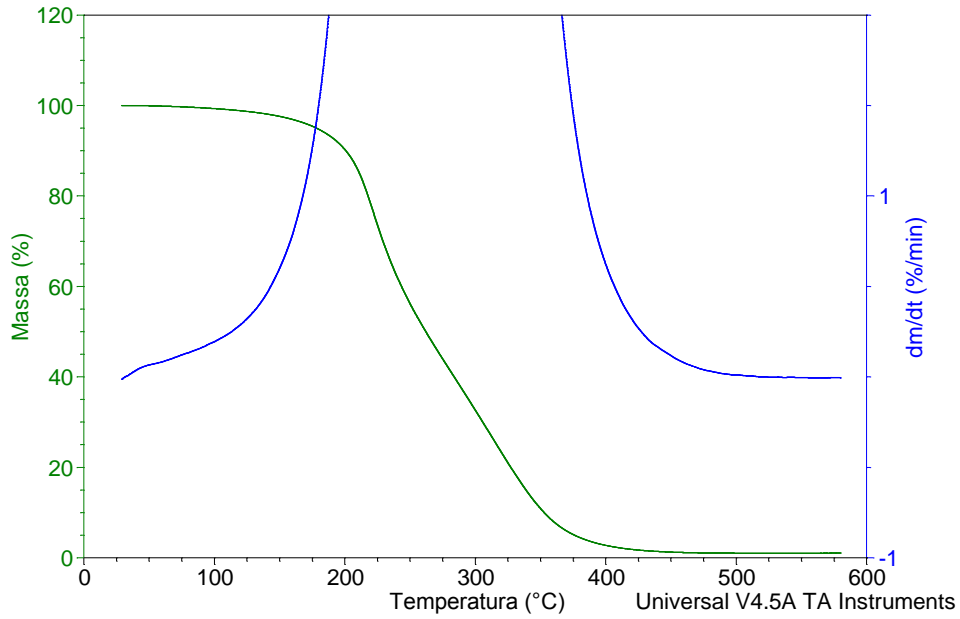


Apêndice M.2 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 175618.

Sample: Res de dest GCA177640_24072017
Size: 7.0050 mg

DSC-TGA

File: G:\Res de dest GCA177640_24072017.001
Operator: Amanda
Run Date: 24-Jul-2017 15:17
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

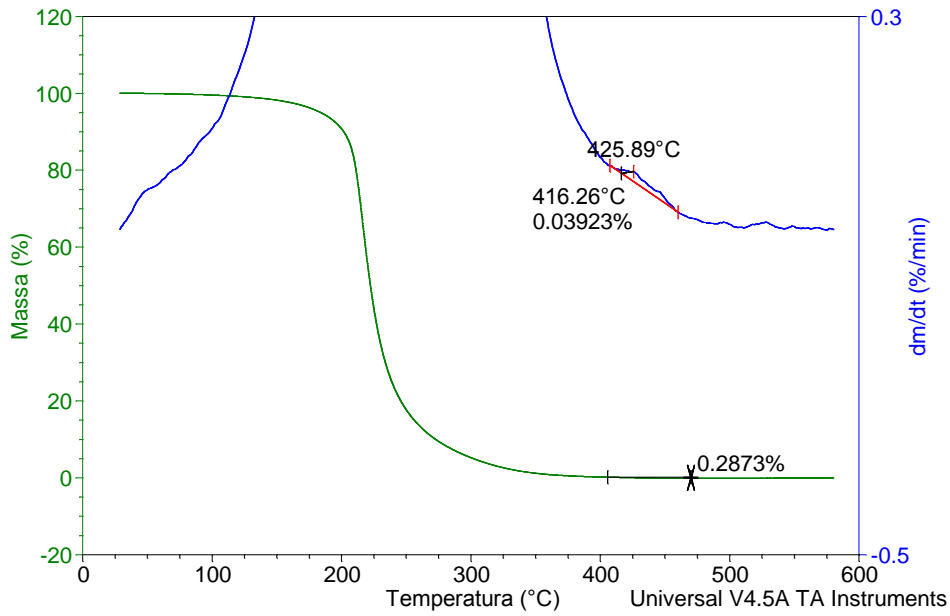


Apêndice M.3 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 177640.

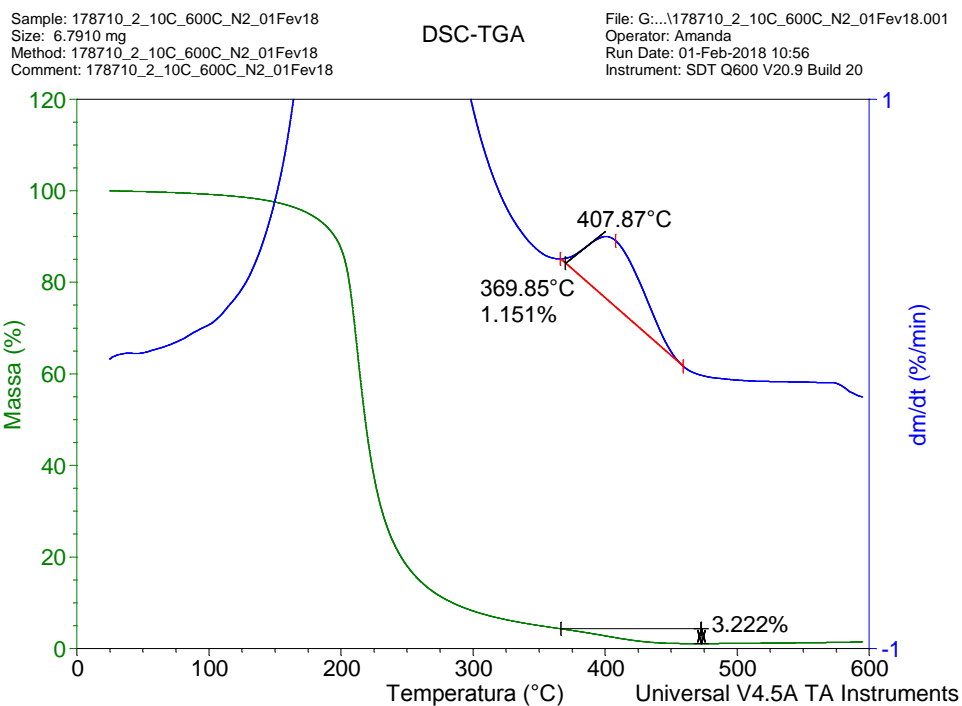
Sample: Res de dest GCA178693_24072017
Size: 6.5080 mg

DSC-TGA

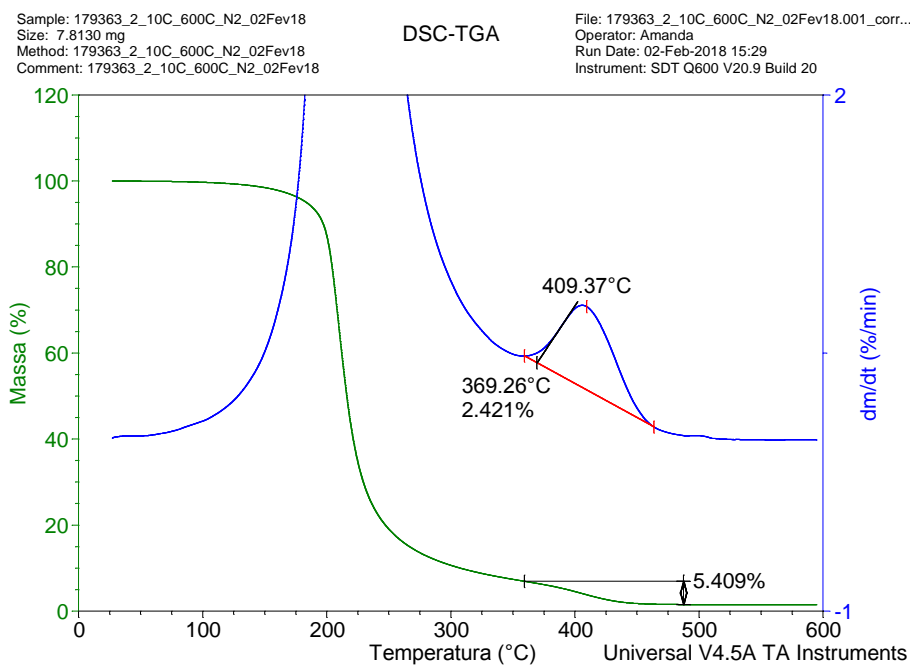
File: Res de dest GCA178693_24072017.001_co...
Operator: Amanda
Run Date: 24-Jul-2017 10:08
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



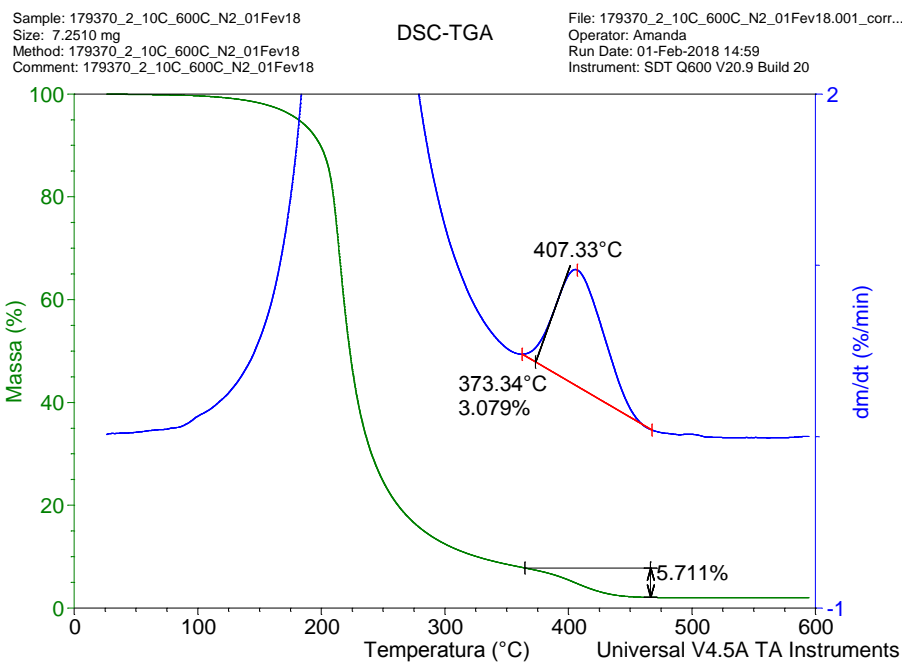
Apêndice M.4 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 178693.



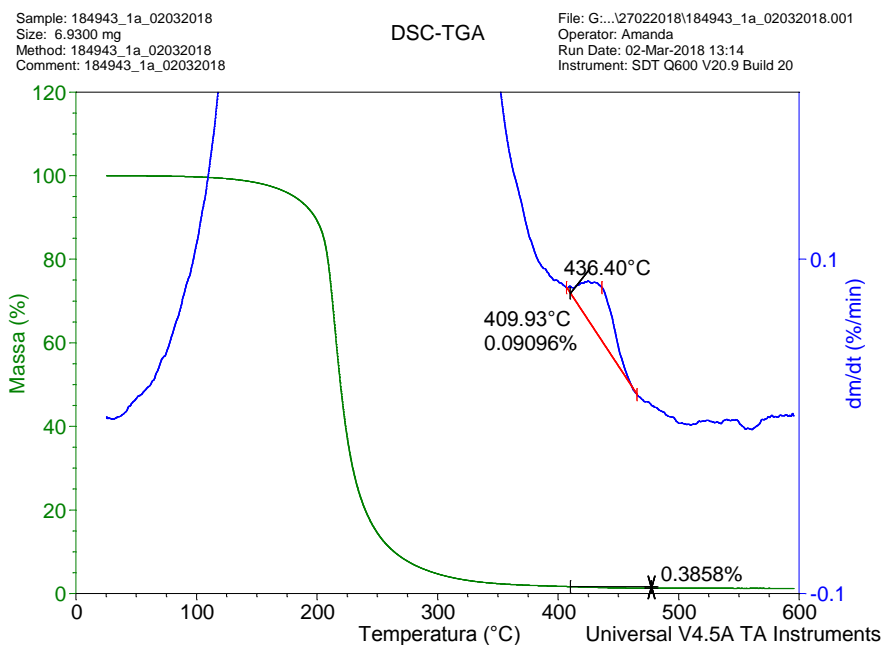
Apêndice M.5 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 178710.



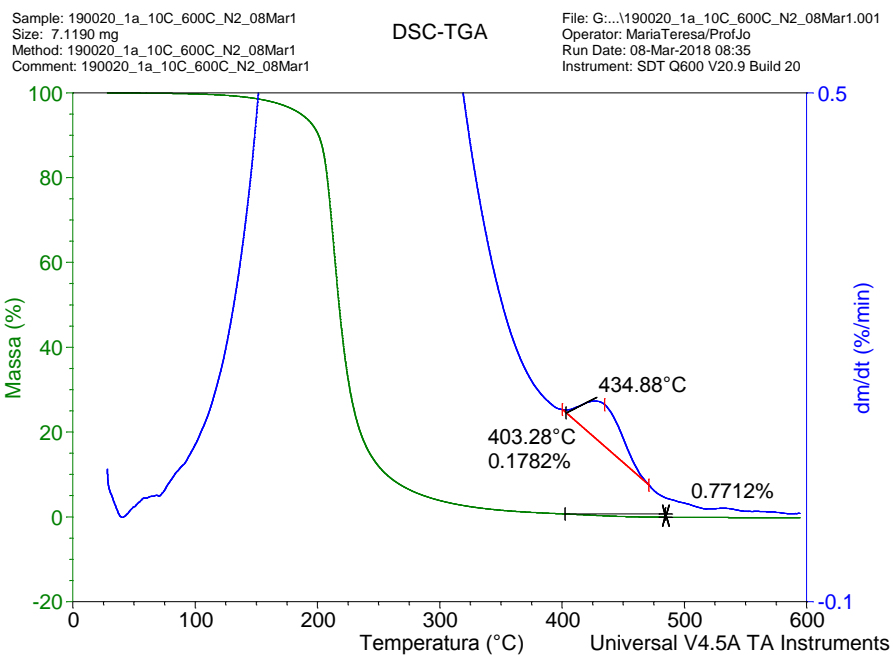
Apêndice M.6 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 179363.



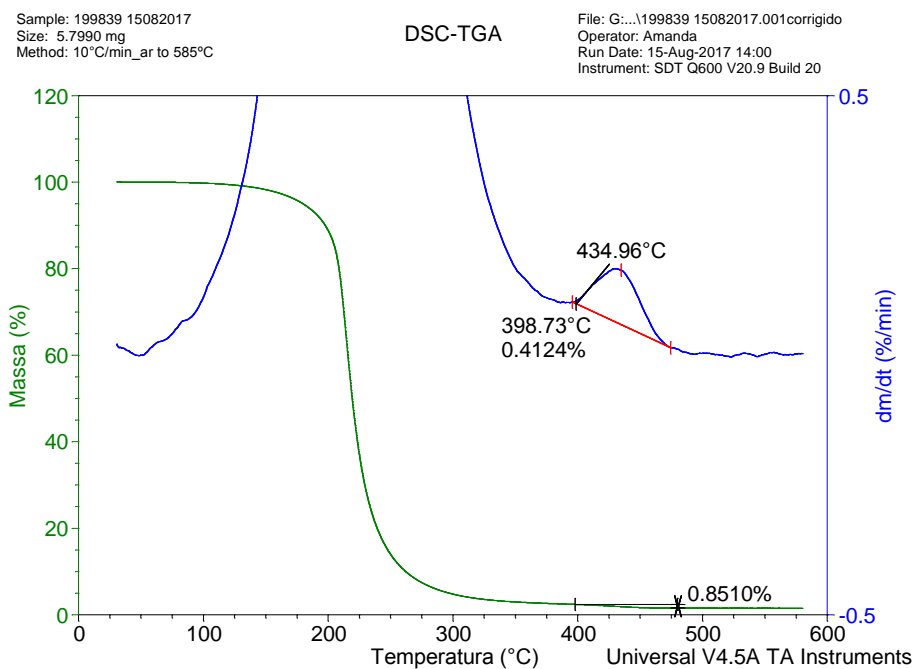
Apêndice M.7 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 179370.



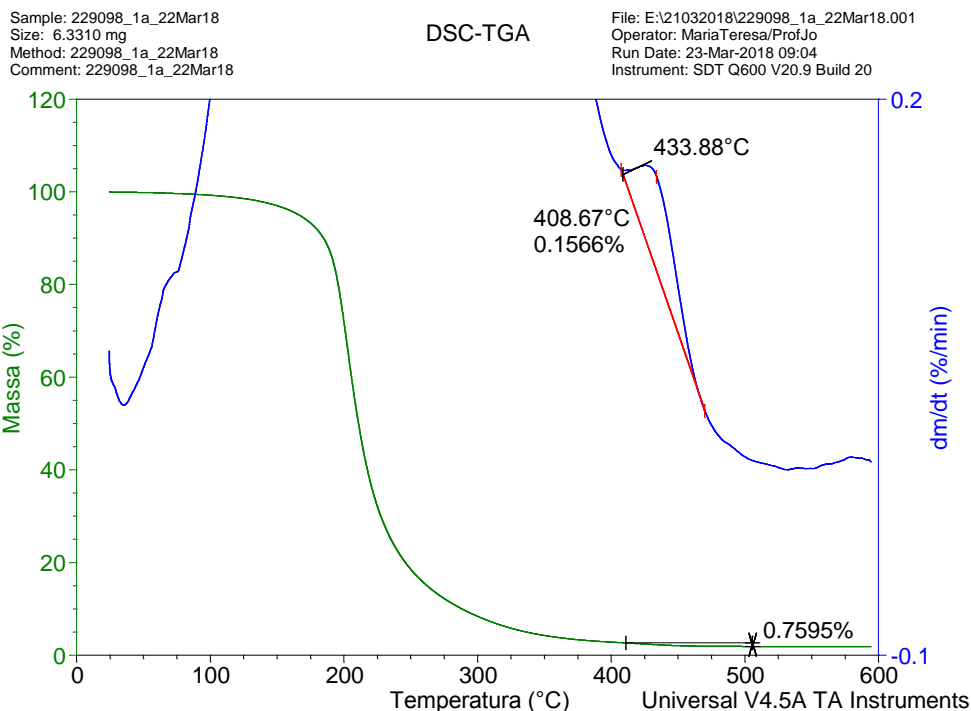
Apêndice M.8 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 184943.



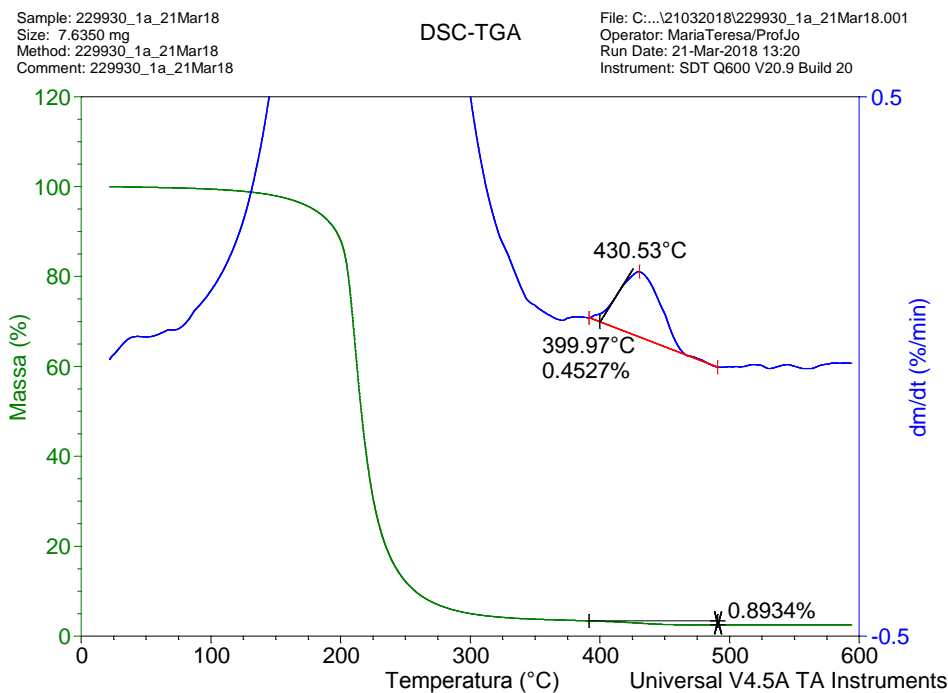
Apêndice M.9 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 190020.



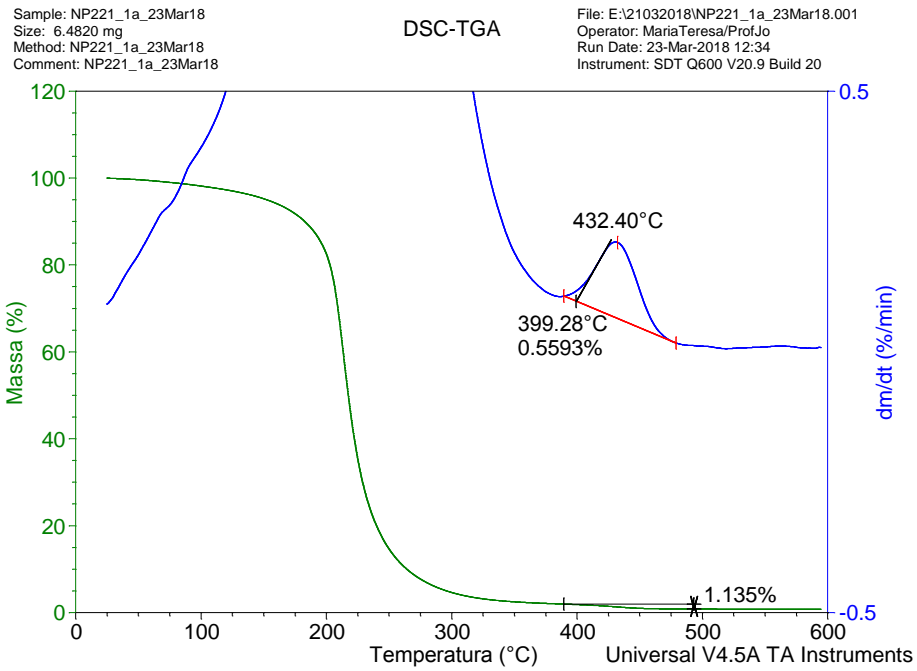
Apêndice M.10 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 199839.



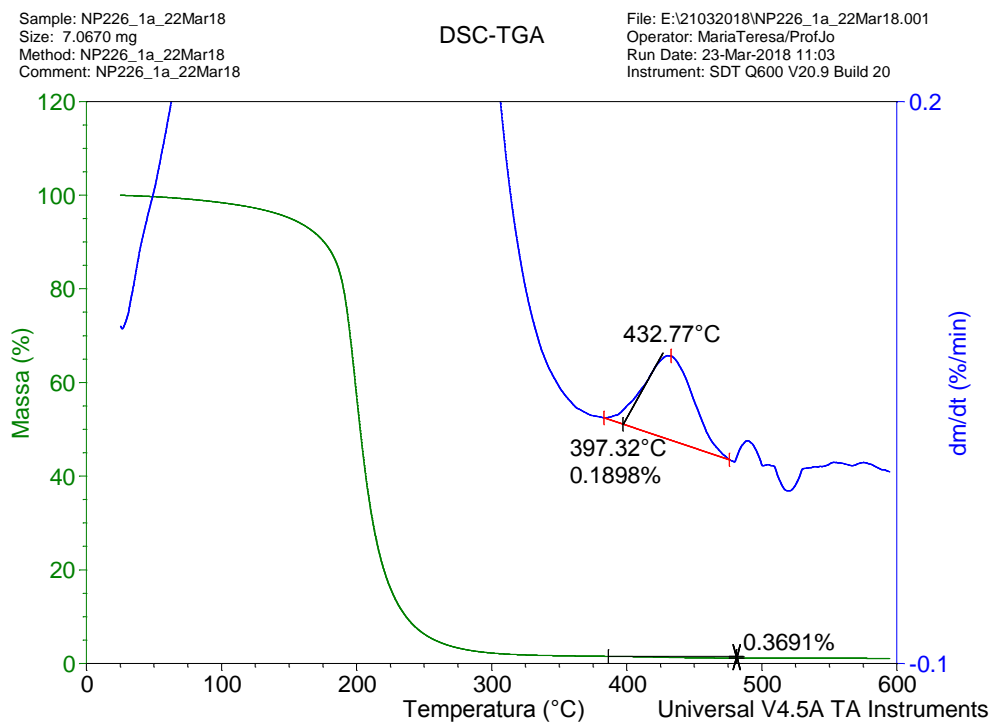
Apêndice M.11 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 229098.



Apêndice M.12 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº 229930.



Apêndice M.13 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº NP221.

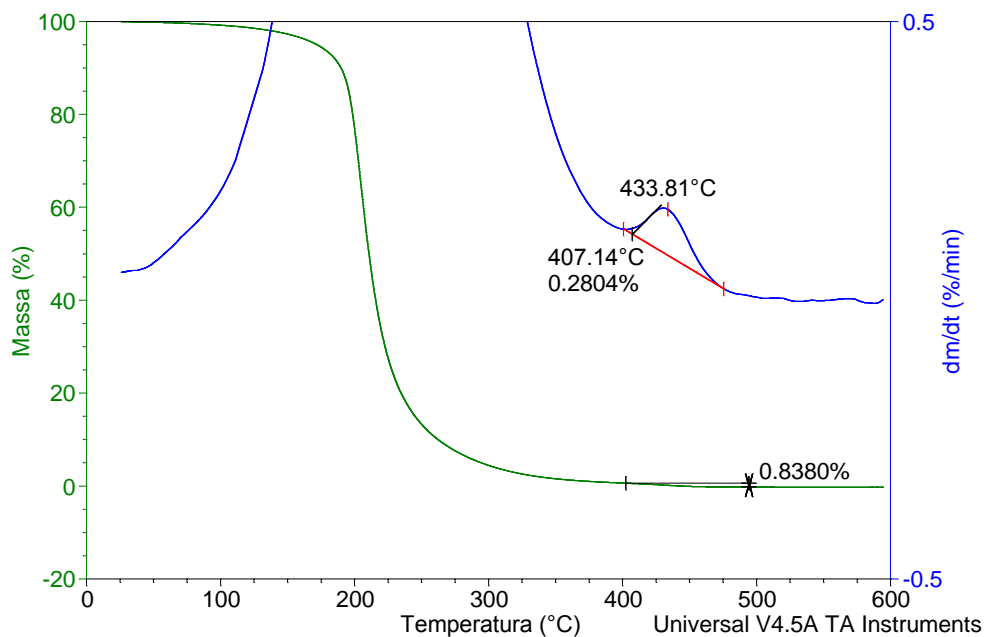


Apêndice M.14 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº NP226.

Sample: NP229_1a_22Mar18
Size: 7.3190 mg
Method: NP229_1a_22Mar18
Comment: NP229_1a_22Mar18

DSC-TGA

File: C:\...\21032018\NP229_1a_22Mar18.001
Operator: MariaTeresa/ProfJo
Run Date: 22-Mar-2018 08:51
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Apêndice M.15 Resultado de TG e DTG do resíduo de destilação da amostra comercial de gasolina aditivada nº NP229.

Anexo

Resolução ANP N^o40, de 25.10.2013 – DOU 28.10.2013 – republicada DOU 30.10.2013

Característica	Unidade	Limite				Método	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT NBR	ASTM
		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/m ³	Anotar				7148 14065	D1298 D4052
Destilação							
10% evaporado, máx.		65,0					
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0	9619	D86
90% evaporado, máx.		190,0					
PFE, máx.		215,0					
Resíduo, máx.	% volume	2,0					
N ^o de Octano Motor – MON, mín. (9)	-	-	82,0	-	-	-	D2700
Índice Antidetonante –	-	-	87,0	-	91,0	-	D2699 D2700

IAD, mín. (9) (10)							
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 14156 -	D4953 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
<i>(Nota)</i>							
Benzeno, máx. (14)	% volume	-	1,0	-	1,0	15289 - 15441	D3606 D5443 D6277
<i>(Nota)</i>							
Teor de Silício	mg/kg	Anotar				-	D7757
						AAS ICP - AES	
Hidrocarbonetos: (14)(15)							
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35	14932	D1319
Olefinicos, máx.		-	25	-	25		
Saturados		Anotar					
<i>(Nota)</i>							

- (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 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) A análise de teor de enxofre deve ser realizada e reportada no Certificado da Qualidade com a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.

(Nota)

(14) Os teores de Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos, Hidrocarbonetos Olefínicos e Hidrocarbonetos Saturados podem ser realizados na gasolina A e devem ser reportados no Certificado da Qualidade considerando a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.

(Nota)

(15) 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.

(Nota)

3.1. Tabela 2 – Contaminantes (1)

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.

(*) Republicada por ter saído, no DOU de 28.10.2013, Seção 1, págs. 83 a 85, com incorreção no original.