



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da Silva

Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial

Rio de Janeiro

2009

Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da Silva

Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Mônica Regina da Costa Marques

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / NPROTEC

S586 Silva, Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da
 Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial /
 Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da Silva. – 2009.
 101 f.

 Orientador: Mônica Regina da Costa Marques.
 Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
 Instituto de Química.
 Bibliografia: f. 78-86.

 1. BTX – Teses. 2. Hidrocarbonetos – Teses. 3. Gasolina – Teses. I.
 Marques, Mônica Regina da Costa. II. Universidade do Estado do Rio de
 Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 547.53

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da Silva

Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Aprovado em: 23 de julho 2009

Banca Examinadora:

Profª. Dra. Mônica Regina da Costa Marques (orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Tecnologia da UERJ

Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier
Faculdade de Engenharia Química da UFF

Rio de Janeiro

2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser tão bom comigo e por estar sempre ao meu lado me mostrando sempre o caminho por onde eu devo prosseguir.

Ao meu marido, por me ouvir e me dar forças nos momentos mais difíceis que eu passei durante o período do mestrado. Pelo seu Carinho e Amor.

Aos meus pais que sempre me amaram e me ajudaram a ser a pessoa que eu sou. Hoje meu pai não está mais comigo, mas onde ele estiver vai saber o quanto ele foi importante, pena eu não ter tido tempo de dizer....

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho. Em especial a Adriana do Laboratório da UERJ que foi muito importante no início, aos colegas Eduardo, Renato e Marcelo, que me ajudaram na coleta das amostras. Afinal, sem eles eu não conseguiria coletar tantas amostras, em tantas regiões, em horários e dias diferentes.

Aos meus ex chefes que foram muito importantes na minha carreira, Fátima Dutra do CENPES que hoje é uma amiga e ao Augusto Cardoso da Riopol (Quattor) que me incentivou muito na realização deste mestrado.

Ao meu mais recente amigo Marcelo Mello que trabalha comigo e viu o quanto eu lutei e foi muito bom saber que podia contar com ele.

Ao amigo Marcelo Tadeu, coordenador do Laboratório da Refinaria de Manguinhos que deixou que eu realizasse as análises no laboratório, sempre contando com a ajuda do Rodrigo Martins, e do Edi.

Ao Edson Ferreira, chefe do Laboratório da Transpetro que permitiu que eu fizesse as análises no laboratório sempre contando com as simpáticas técnicas do Laboratório, em especial a Lidiane, sempre muito solícita e disposta a ajudar.

E principalmente a minha orientadora Mônica Regina, sempre com alguma solução quando tudo parecia perdido... e ela sabe o quanto foi difícil conseguir continuar.

RESUMO

SILVA, Jacqueline Pereira Figueiredo Ferreira da. *Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial*. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

A contaminação do ar e do meio ambiente por combustíveis derivados de petróleo tem sido objeto de crescente pesquisa no Brasil. Dentre os tipos de poluição ao meio ambiente, a poluição atmosférica é a que causa mais incômodo à população. Esta exerce efeitos sobre a saúde humana, causando desde simples irritações até câncer de pulmão. Dos poluentes mais perigosos encontrados nesses ambientes, são destaques os hidrocarbonetos e os compostos monoaromáticos como o benzeno, tolueno e xilenos (BTX), presentes nesses combustíveis, que são extremamente tóxicos à saúde humana. Para controle desses compostos orgânicos voláteis, é necessário quantificá-los e compará-los aos valores limites de tolerância legislados no Brasil. A utilização da técnica de cromatografia gasosa e da técnica de espectroscopia por infravermelho permite realizar essa tarefa de maneira relativamente simples e rápida. Portanto o objetivo deste trabalho foi apresentar a composição química de amostras de gasolina do tipo C comercializadas nos postos revendedores da Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. Foram feitas análises quantitativas dos principais grupos químicos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e etanol por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e da composição de benzeno, tolueno e xileno (BTX) pela técnica de absorção no infravermelho. Os resultados foram comparados com os limites dados pela especificação da ANP (Portaria nº 309) para a qualidade da gasolina, com o objetivo de se verificar se estão em conformidade com este agente regulamentador. Os resultados mostraram que todos os teores encontrados de olefínicos e aromáticos foram abaixo do limite especificado. Alguns postos apresentaram os teores de benzeno acima do limite especificado, indicando um nível de ação por parte da ANP principalmente pela ação tóxica do benzeno.

Palavras-chave: BTX. Hidrocarbonetos. Gasolina.

ABSTRACT

The air contamination and the environment by fuels derived from crude oil has been object of increasing research in Brazil. Amongst the types of pollution to the environment, the atmospheric pollution is the one that cause more discomfort to the population. This exerts effects on the human health, causing since simple irritations until lung cancer. Among the most dangerous pollutants found in these environments are prominences the aliphatic hydrocarbons and monoaromatic hydrocarbons compounds as benzene, toluene and xylems (BTX), present in these fuels that are extremely toxic to the human health. To control these volatile organic compounds, is necessary to quantify and to compare them with the tolerance limits value legislated in Brazil. The gas chromatography and infra-red ray spectroscopy techniques utilization allows realizing easily and fast these tasks. Therefore the objective of this work was to present the type C gasoline samples chemical composition commercialized on the gas station of the metropolitan region on Rio de Janeiro state. Had been made quantitative analyses for the main chemical groups (paraffins, olefins, naphthenics and aromatics) and ethanol by high resolution Gas Chromatography and the composition for benzene, toluene and xylem (BTX), by infra-red ray absorption technique. The results had been compared with the limits given by ANP specification (Portaria nº 309) for the gasoline quality, with the objective to verify if they are in compliance with this regulatory agent. The results had shown that all amount founded for aromatics and olefinics had been below of the specified limit. Some gas station had presented amount for benzene above of the specified limit, indicating that ANP need to take some actions toward these gas station, mainly for the benzene toxicity action.

Keywords: BTX. Hydrocarbons. Gasoline.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Recorte de composição química de gasolina automotiva.....	18
Figura 2 - Estrutura química dos contaminantes aromáticos da gasolina, denominados de BTEX.....	26
Figura 3 - Gráfico de emissão de poluentes segundo fases do Proconve.....	28
Figura 4 - Cromatograma de uma mistura de BTEX a 1 ppm, por <i>headspace</i> e CG-DIC, coluna capilar DB1 temperatura inicial 40,0°C por 6 minutos e rampa de aquecimento 4,0 °C/min até 120 °C e 40,0 °C/min até 200 °C. Injetor a 200 °C e detector a 300 °C.....	33
Figura 5 - Recuperação (%) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos solos argiloso e arenoso e para o branco, no mesmo dia da contaminação.....	34
Figura 6 - Recuperação (%) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos solos argiloso e arenoso e para o branco, após sete dias de contaminação.....	34
Figura 7 - Contribuição das fontes na Carga Poluidora da RMRJ.....	36
Figura 8 - Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis (por poluente).....	37
Figura 9 - Regiões onde foram coletadas as amostras de gasolina.....	44
Figura 10 - Cromatograma típico de uma amostra de gasolina comercial brasileira.....	47
Figura 11 - Equipamento portátil de infravermelho GS 1000.....	49
Figura 12 - Comparação entre os perfis cromatográficos de quatro gasolinas típicas: (a) postos com bandeira (posto BR); (b) postos sem bandeira (posto Mega); (c) posto sem bandeira (posto Macaense); (d) Cromatograma típico de uma amostra de gasolina comercial brasileira.....	54
Figura 13 - Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra AB1 (a); AB2 (b) e AB3 (c).....	55
Figura 14 - Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra B1 (a); B2 (b) e B3 (c).....	57
Figura 15 - Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra 7 (a); 11 (b) e 14 (c).....	58
Figura 16 - Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra Caxias1 (a); Caxias2 (b).....	59
Figura 17 - Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma de uma amostra de um posto com bandeira (Penha 1).....	60

Figura 18 - Resultados do % vol de Parafínicos.....	62
Figura 19 - Resultados do % vol de Olefínicos.....	63
Figura 20 - Resultados do % vol de Aromáticos.....	64
Figura 21 - Resultados do % vol de Naftênicos.....	65
Figura 22 - Resultados do % vol de Etanol.....	66
Figura 23 - Resultados das médias dos postos com bandeira de todas as regiões.....	68
Figura 24 - Resultados das médias dos postos sem bandeira de todas as regiões.....	69
Figura 25 - Relação entre aromáticos e olefinas das 45 amostras de gasolina.....	70
Figura 26 - Média total do postos sem e com bandeira.....	71
Figura 27 - Resultados do % vol de Tolueno.....	73
Figura 28 - Resultados do % vol de Xileno.....	73
Figura 29 - Resultados do % vol de Benzeno.....	74
Figura 30 - Resultados por região posto com bandeira.....	75
Figura 31 - Resultados por região posto sem bandeira.....	75
Figura 32 - Média total dos postos sem e com bandeira.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da gasolina utilizada no Brasil.....	19
Tabela 2 - Composição da gasolina, segundo o processo de obtenção.....	20
Tabela 3 - Tabela de especificação da gasolina regulamentada pela ANP.....	22
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.....	30
Tabela 5 – Percentual de Emissões das principais vias.....	35
Tabela 6 - Efeitos nocivos do benzeno nos seres humanos.....	39
Tabela 7 – Cálculo do desvio padrão.....	48
Tabela 8 – Cálculo do desvio padrão.....	49
Tabela 9 – Dados e identificação das coletas de gasolina.....	50
Tabela 10 – Faixa dos teores de PONA em gasolina comercial.....	67
Tabela 11 – Valores máximos e mínimos encontrados na gasolina comercial.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTEX	Benzene, Toluene, Etilbenzeno e Xileno
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
BTXs	Benzeno, Tolueno e Xilenos
CGAR	Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flame Ionization Detector
GC	Cromatógrafo de Fase Gasosa
HC	Hidrocarboneto
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IAT	Índice Antidetonante
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MON	Número de Octanos Motor
MP	Material Particulado
MTBE	Éter metil-t-butílico
NBR	Norma Brasileira
OMS	Organização Mundial da Saúde
PFE	Ponto Final de Ebulição
PONA	Parafínicos, Olefínicos, Naftênicos e Aromáticos
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RON	Número de Octanos Pesquisa

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
1.1. Combustível fóssil.....	15
1.2. Origem dos combustíveis fósseis: petróleo.....	16
1.3. Derivado do petróleo: gasolina automotiva.....	17
1.3.1. <u>Obtenção.....</u>	<u>17</u>
1.3.2. <u>Utilização.....</u>	<u>20</u>
1.3.3. <u>Tipos.....</u>	<u>20</u>
1.3.4. <u>Especificação.....</u>	<u>21</u>
1.3.5. <u>Poluentes da gasolina.....</u>	<u>25</u>
1.4. Tipos de contaminações que ocorrem por gasolina.....	28
1.4.1. <u>Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por derramamento de gasolina....</u>	<u>28</u>
1.4.2. <u>Contaminação do solo e do ar atmosférico.....</u>	<u>32</u>
1.5. Toxicologia dos compostos monoaromáticos.....	37
1.5.1. <u>Benzeno.....</u>	<u>37</u>
1.5.2. <u>Tolueno.....</u>	<u>39</u>
1.5.3. <u>Xilenos.....</u>	<u>40</u>
1.5.4. <u>Efeitos sobre o meio ambiente.....</u>	<u>41</u>
2. METODOLOGIA.....	43
2.1. Seleção das áreas para coleta de gasolina.....	43
2.2. Coleta das amostras.....	44
2.3. Execução das análises.....	45
2.3.1. <u>Análise por cromatografia gasosa.....</u>	<u>45</u>
2.3.2. <u>Análise espectroscopia na região do infravermelho.....</u>	<u>48</u>
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
3.1. Determinação da composição de hidrocarbonetos e etanol da gasolina tipo C.....	50
3.1.1. <u>Análises cromatográficas.....</u>	<u>52</u>
3.1.2. <u>Composição da gasolina C.....</u>	<u>60</u>
3.1.3. <u>Avaliação das regiões para os teores de aromáticos e olefínicos.....</u>	<u>68</u>
3.1.4. <u>Relação aromáticos/olefínicos.....</u>	<u>69</u>
3.1.5. <u>Comparação entre os postos.....</u>	<u>70</u>

3.2.	Análise de compostos monoaromáticos da gasolina por infravermelho.....	71
3.2.1.	<u>Resultados das análises do infravermelho.....</u>	72
3.2.2.	<u>Comparação entre os postos.....</u>	76
4.	CONCLUSÃO.....	77
	REFERÊNCIAS.....	78
	APÊNDICE A - Tabela de calibração dos hidrocarbonetos presentes na gasolina pelo software <i>Chemstation</i>	82
	APÊNDICE B - Cromatogramas das amostras dos postos com bandeira.....	87
	APÊNDICE C - Cromatogramas das amostras dos postos sem bandeira que possivelmente não sofreram adulteração.....	92
	APÊNDICE D - Cromatogramas das amostras dos postos sem bandeira possivelmente adulteradas.....	95
	APÊNDICE E - Resultados das análises de PONA.....	98
	APÊNDICE F - Resultados das análises de BTXs.....	100

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o aumento da população e da atividade industrial, intensificaram-se as preocupações com relação a qualidade do ar, solo e das águas superficiais e subterrâneas. A contaminação ambiental por derivados de petróleo, como consequência de derramamentos, acidentes, ou resíduos industriais, representa hoje sérios problemas à saúde pública e ao meio ambiente (MELQUIADES et al., 2006).

O problema da poluição tem se destacado, especialmente, quando relacionado com os poluentes emitidos pelos veículos automotores e pelos inúmeros casos de vazamentos em postos de gasolina, provenientes da corrosão dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustível, que podem ocasionar a contaminação do solo e do lençol freático. Tal fato assume aspectos críticos em determinadas áreas, como no centro da cidade, onde o fluxo de veículos e o número elevado de postos de gasolina aumentam as concentrações dos poluentes emitidos causando, prejuízos à saúde da população, com repercussões econômico-sociais (SANDRES; MAINIER, 2004).

De acordo com as estatísticas oficiais da Agência Nacional de Petróleo (ANP), ao final de 2007, existiam 30.017 postos revendedores de combustíveis. Deste número, 85,1% encontravam-se nas regiões sudeste, sul e nordeste do Brasil. No mesmo período o número de bases distribuidoras de combustível era de 570, onde 76,3% também localizavam-se nas regiões sudeste, sul e nordeste. Este elevado número de postos de gasolina e de veículos que circulam nas cidades, movidos a gasolina, significam um risco elevado para os frentistas, os gerentes, assim como para as populações circunvizinhas tanto dos postos, quanto nas cidades, que estão expostas freqüentemente aos riscos de contaminação pelos vapores de gasolina (SILVA, 2004).

Quanto aos frentistas e os gerentes dos postos de gasolina, essa exposição se dá, na drenagem das bombas, nas medições dos tanques de gasolina, no abastecimento dos veículos e no acompanhamento da amostragem e análise de gasolina. Quanto à população, esse risco se dá principalmente nos locais de grande circulação de automóveis (SILVA, 2004).

Na última década, foram observadas mudanças na Europa quanto à composição da gasolina e controles para recuperação de vapores e minimização de perdas de hidrocarbonetos voláteis durante a distribuição e uso da gasolina (MILLER, 2007).

Os Estados Unidos, através de seu órgão ambiental EPA (“Environmental Protection Agency”), regulamentaram os padrões de desempenho de terminais de distribuição de gasolina, limitando as emissões de poluentes (MILLER, 2007).

No Brasil, os estudos sobre esse tipo de emissão ainda são incipientes, é importante que os órgãos governamentais e as empresas nacionais comecem a concentrar esforços sobre o controle mais efetivo das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs), como por exemplo, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xilenos (orto, meta e para) denominados de BTXs, que contaminam diariamente o ar em todo o país. Para viabilizar esse controle, é necessária que se conheça com maior precisão a quantidade destes compostos presentes na gasolina e que estão sendo lançados na atmosfera (MILLER, 2007).

Os BTXs são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (MARIANO, 2005).

O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTXs. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue) se ingerida mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (SILVA, 2004).

Este trabalho tem como objetivo apresentar a composição química de amostras de gasolina do tipo C comercializadas nos postos revendedores da Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. Serão feitas análises quantitativas dos principais grupos químicos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e etanol por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e da composição de benzeno, tolueno e xileno (BTX) pela técnica de absorção no infravermelho. Estes resultados serão comparados com os limites dados pela especificação da ANP (Portaria nº 309) para a qualidade da gasolina, com o objetivo de se verificar se estão em conformidade com este agente regulamentador.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Combustível fóssil

A revolução industrial marca o início de um processo de transformações que vem ocorrendo em diversas áreas da humanidade, sobretudo na economia, na sociedade, na tecnologia e no meio ambiente. Essa revolução representa também o início do aumento acelerado do uso de combustíveis fósseis (MARIANO, 2005).

Dentre as conseqüências ambientais do processo de industrialização e do progressivo consumo de combustíveis fósseis destaca-se o aumento da contaminação do ar por gases e material particulado, provenientes de sua queima e das emissões provenientes dos veículos, gerando uma série de impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana (MARIANO, 2005).

Os combustíveis fósseis são gerados pela decomposição de material orgânico através de um processo que leva milhares de anos e, por esse motivo, não são renováveis, ainda que ao longo de uma escala de tempo geológica, esses combustíveis continuem a ser formados pela natureza. O carvão mineral, os derivados de petróleo (tais como gasolina, óleo diesel, óleo combustível, o gás natural, entre outros) são combustíveis fósseis mais conhecidos e muito utilizados. São encontrados no subsolo em diversos locais do nosso planeta. O gás natural é extraído pelo homem de jazidas subterrâneas, da maioria das quais também se extrai o petróleo (THOMAS, 2001).

O esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente estão entre os principais e cruciais problemas enfrentados pela sociedade moderna (THOMAS, 2001).

Em particular, o uso desses combustíveis está em um número cada vez maior nos veículos que transitam nos grandes centros urbanos e por isso é uma das maiores preocupações, tendo em vista o grande número de poluentes produzidos (THOMAS, 2001).

1.2. Origem dos combustíveis fósseis: petróleo

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho claro. É constituído, basicamente, por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (cerca de 90%) e compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (ZÍLIO; PINTO, 2002).

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos. A interação dos fatores matéria orgânica, sedimento e condição termoquímica apropriadas é fundamental para o início da cadeia do processo que leva à formação do petróleo (THOMAS, 2001).

Para se ter uma jazida petrolífera são necessárias as seguintes condições: a existência de sedimentos originalmente orgânicos, condições propícias às transformações químicas e bioquímicas dos compostos orgânicos, ocorrência de processos migratórios e rochas reservatórias com boa porosidade a fim de que o petróleo possa escorrer livremente entre os interstícios e também a existência de estruturas acumuladoras para que este possa ser economicamente explorável (LEINS; AMARAL, 1966).

A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (ZÍLIO; PINTO, 2002).

Na indústria petrolífera, devido às dificuldades de determinação dos diversos tipos de compostos de petróleo, é usual a medição de suas propriedades físico-químicas e, a partir destas, ser estimado qual o tipo de composto predominante naquela mistura ou óleo. Cada vez mais, porém, faz-se necessário não só o conhecimento de grupos predominantes, mas também um maior detalhamento da composição do petróleo (ZÍLIO; PINTO, 2002).

1.3. Derivado do petróleo: gasolina automotiva

A composição da gasolina automotiva, um produto do refinamento do petróleo, pode variar de acordo com a composição do petróleo da qual foi destilada. Sua formulação pode demandar a utilização de correntes nobres do processamento do petróleo, tais como naftas leves, craqueadas, reformadas, entre outras. Em geral, esse derivado é constituído de hidrocarbonetos (compostos de cadeias de 4 a 12 átomos de carbono), com pontos de ebulição entre 30 e 225 °C (FERREIRA, 2004).

Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias, são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas de hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho dos motores. Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínicas, olefínicas, naftênicas e aromáticas, podendo ainda conter outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais podem ser citados antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes etc (FERREIRA, 2004).

Uma gasolina para consumo é constituída pela mistura de dois, três ou mais componentes obtidos nesses diferentes processos de refinação, podendo ainda receber a adição de outros compostos como o tolueno ou xilenos, álcoois como o metanol ou etanol anidros (SILVA, 2004).

1.3.1. Obtenção

Vários processos podem ser usados para obter a gasolina a partir do petróleo: À medida que o projeto dos motores automotivos sofria modificações, principalmente com relação a sua taxa de compressão, visando maior potência, os refinadores aperfeiçoavam os processos de fabricação da gasolina a fim de satisfazer os requisitos de qualidade da mesma, que se tornavam cada vez mais exigentes. Ao mesmo tempo, o maior consumo de gasolina levou ao desenvolvimento de processos permitindo maiores rendimentos. Essas metas levaram ao estado atual da indústria do refino do petróleo, constituindo uma das mais eficientes e complexas tecnologias.

A fração nafta leve (gasolina) representa apenas de 7% a 15% do petróleo bruto; apenas alguns petróleos chegam a produzir 20% de nafta leve (gasolina) e para obter maior quantidade do produto são usados outros processos de refino, tais como FCC (Fluid Catalytic Cracking), reforma alcoilação, isomerização, coqueamento reformado, viscoredução, etc (SILVA, 2004).

Em refinarias típicas, o óleo cru é separado numa torre de destilação em diversas frações e, por meio de processos adicionais, as naftas oriundas de diversos processos, são misturadas fornecendo a composição final da gasolina.

Atualmente a maior parte da gasolina do tipo comum consumida no Brasil é produzida da Nafta Craqueada (Nafta de FCC) sem hidrotratamento e da Nafta de Destilação Direta (Nafta DD) (MARIANO, 2005).

As refinarias de petróleo brasileiras afirmam que o teor máximo de benzeno presente nas gasolinas que saem das refinarias é de 1%, conforme mostra o recorte de especificações técnica apresentada na Figura 1 (SILVA, 2004).

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO - FISPQ.
Nome do produto: GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO A FISPQ nº : 000.010/2.0 Página: 1/11 Data da última revisão: 02/07/03
2. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES.
▪ Substância: Gasolina Automotiva Tipo A ▪ Nome químico comum ou nome genérico: Gasolina Automotiva Tipo A ▪ Sinônimo: Gasolina Automotiva Tipo A, Gasolina Automotiva A, Gasolina de Refinaria. Composição: hidrocarbonetos C₄ a C₁₂ saturados: de 47 % a 61 % (vol); olefinicos: 12 % a 32 % (vol) e aromáticos: 21 % a 29 % (vol), <u>benzeno no máximo igual a 1% vol.)</u> Registro no Chemical Abstract Service (nº CAS): 8006-61-9 (gasolina) ▪ Ingredientes que contribuem para o perigo: benzeno (CAS -71-43-2)

Figura 1 – Recorte de composição química de gasolina automotiva (SILVA, 2004)

Segundo Sandres e Mainier (2004), a gasolina utilizada no Brasil apresenta as seguintes características apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da gasolina utilizada no Brasil

	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade Aquosa [25°C] (mg/l)	Composição Gasolina Brasileira (Peso %)
Alcanos			
Propano	44,09	62,4	1,0
i-Butano/n-Butano	58,14	61,4	14,1
i-Pentano/n-Pentano	72,15	39,0	17,5
i-Hexano/n-Hexano	86,17	9,5	3,0
i-Heptano/n-Heptano	100,2	2,9	8,7
i-Octano/n-Octano	114,23	0,66	1,2
Nonano	128,25	0,22	3,1
Decano	142,28	0,052	1,0
Soma dos Alcanos	-	-	49,6
Alcenos			
Buteno	56,1	222	0
Penteno	70,13	148	0,3
Hexeno	84,17	50	0,3
Hepteno	98,19	14,1	2,0
Octeno	112,22	2,7	1,3
Noneno	126,24	0,63	0,2
Deceno	140,19	0,1	0,2
Soma dos Alcenos	-	-	4,3
Aromáticos			
Benzeno	78,11	1780	1,0
Tolueno	92,10	534,8	3,0
o-, m-, p- xilenos	106,17	Ca. 157	5,7
Etilbenzeno	106,20	161,2	1,3
C9-Aromáticos	120,19	Ca. 55	5,6
Naftaleno	128,16	111,1	-
Soma dos Aromáticos	-	-	19,6
Etanol	46,10	c.m.	22,0
Metanol	32,00	c.m.	2,4
MTBE	88,15	48000	0,1

c.m. = completamente miscível. Fonte: Sandres e Mainier, 2004.

As gasolinas modernas são bastante complexas porque a mistura final para a venda é composta por várias frações de composição química variável do petróleo.

A Tabela 2 mostra os principais constituintes da gasolina comum, bem como de suas propriedades e processos de obtenção.

Tabela 2 - Composição da gasolina, segundo o processo de obtenção

Constituintes	Processo de obtenção	Faixa de Ebulição (°C)	Índice de octano motor
Butano	Destilação e processos de transformação	Zero	101
Isopentano	Destilação, processos de transformação, isomerização	27	75
Alcoilada	Alcoilação	40 – 150	90 - 100
Nafta leve de destilação	Destilação	30 – 120	50 - 65
Nafta pesada de destilação	Destilação	90 – 220	40 - 50
Hidrocraqueada	Hidrocraqueamento	40 – 220	80 - 85
Craqueada cataliticamente	Craqueamento catalítico	40 – 220	78 - 80
Polímera	Polimerização de olefinas	60 – 220	80 - 100
Craqueada termicamente	Coqueamento retardo	30 – 150	70 - 76
Reformada	Reforma catalítica	40 – 220	80 - 85

Fonte: BR Distribuidora, 2009

1.3.2. Utilização

As gasolinas automotivas são usadas como combustível para os motores de combustão interna com ignição por centelha. O seu maior emprego é em carros de passageiros, caminhões de carga e veículos utilitários; entretanto são também muito utilizadas em equipamentos agrícolas, motores marítimos de dois e quatro tempos, motores a explosão fixos terrestres e outros motores empregados em diversas outras aplicações (CAMPOS; LEONTSINIS, 1989).

1.3.3. Tipos

Com base no seu índice de octano, as gasolinas automotivas têm sido classificadas, de modo geral, em dois tipos - 'regular' e 'prêmio'. No Brasil, a ANP especifica quatro tipos de gasolina - tipo A comum, tipo A premium, tipo C comum e tipo C premium (FERREIRA, 2004).

- Gasolina tipo A comum – é a gasolina produzida pelas refinarias e entregue diretamente as companhias distribuidoras. Esta gasolina é isenta de álcool etílico anidro combustível (conhecido como AEAC). A mistura com o AEAC é efetuada nas distribuidoras antes de chegar nos postos de combustíveis.

- Gasolina tipo A premium – esta gasolina apresenta uma formulação especial, sendo obtida por uma mistura de naftas de elevada octanagem.

- Gasolina tipo C comum – é a que é comercializada nos postos revendedores. Ela é preparada nas companhias distribuidoras após adição do AEAC à gasolina do tipo A. Pode ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina que não requeira propriedades superiores como dispersão de depósito ou alta octanagem.

- Gasolina tipo C premium – é a gasolina elaborada após a adição de AEAC a gasolina A premium. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo de atender aos veículos importados e nacionais com altas taxas de compressão e alto desempenho.

As distribuidoras por sua vez, colocam também no mercado, a gasolina aditivada, que é obtida pela adição de um aditivo “detergentes dispersantes” na gasolina C comum. Esses aditivos têm a função de manter limpo todo o sistema de alimentação de combustível (FERREIRA, 2004).

1.3.4. Especificação

Acompanhando a tendência mundial de maior preocupação com o meio ambiente e a conservação de energia, as especificações dos combustíveis no Brasil estão evoluindo, com o objetivo de possibilitar melhores rendimentos termodinâmicos e minimizar as emissões de poluentes (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

A especificação atual das gasolinas classificadas como A e C e comercializadas no Brasil é regulamentada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), de acordo com o regulamento técnico de 5/2001 de sua Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001, que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define as obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto (Tabela 3).

Tabela 3 - Tabela de especificação da gasolina regulamentada pela ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO			
		Gasolina Comum		Gasolina Premium	
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)
Álcool etílico anidro combustível – AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar	anotar	Anotar	anotar
Destilação					
10% Evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0
50% Evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0
90% Evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0
Nº de octano motor - MON, mín.	—	(8) (9)	82,0 (9)	—	—
Índice antidetonante - IAD, mín.(10)	—	(8)	87,0	(8)	91,0
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.
Goma atual lavada, máx.	Mg/100 mL	5	5	5	5
Período de indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360
Corrosividade ao cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005
Aditivos (15)	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol				
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45
Olefínicos, máx. (17)		38	30	38	30

Fonte: ANP, 2009

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagens MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de

álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

No Brasil, a adição de etanol anidro à gasolina é feita há muitos anos. Os compostos oxigenados são usados como aditivos para elevar a octanagem da gasolina automotiva comercializada no Brasil. Esses compostos substituem outros que são ambientalmente mais nocivos, como é o caso do chumbo tetraetila. Graças a isso, o chumbo tetraetila não é mais usado no Brasil há vários anos. Indiretamente, os compostos oxigenados também promovem a redução na emissão de monóxido de carbono e NOx, fator importante para a melhoria da qualidade do ar nos grandes centros urbanos. Atualmente, usa-se 25 ± 1 % de etanol anidro misturado na gasolina, esse percentual é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento através da Portaria MAPA nº 554, de 27/05/2003, que entrou em vigor a partir de 01/06/2003 (CRUZ et al., 2003).

Existem várias vantagens de se usar o etanol no Brasil, algumas são: o país é um grande produtor de etanol, não sendo necessário importar; é produzido de uma fonte renovável; contribui menos para o efeito estufa; é responsável pela geração de muitos empregos em vários Estados (CRUZ et al., 2003).

Apesar das muitas vantagens de aditivização da gasolina comercializada com etanol, o consumidor, e a economia como um todo, periodicamente sofrem uma série de impactos negativos por essa razão, provocados pelo aumento do preço do açúcar no mercado externo, por quebras na safra de cana-de-açúcar, por fraudes envolvendo os incentivos governamentais para a produção do álcool, pela elevação freqüente dos preços, entre outros. Se o preço do açúcar no mercado externo for favorável, a produção do álcool é reduzida em favor da produção de açúcar, pois, ambos são produzidos a partir da mesma matéria-prima e na mesma usina. Com isso, a

oferta de álcool diminui e ocorre o risco de desabastecimento. As quebras nas safras e os períodos de entressafra também contribuem para isso. Para contornar, o Governo Federal reduz o teor de etanol na gasolina e pode também recorrer à importação do produto. No final, o custo é sempre repassado ao consumidor (CRUZ et al., 2003).

1.3.5. Poluentes da gasolina

De acordo com a agência reguladora da região metropolitana do Rio de Janeiro, 77% das emissões de poluentes totais e 98% do monóxido de carbono, devem-se às emissões provenientes de veículos. Os dados da literatura mostram que a composição da atmosfera urbana é bem próxima da composição emitida pelos veículos (MARTINS et al., 2007).

De um modo geral, os principais poluentes atmosféricos emitidos pelos veículos automotivos, que usam a gasolina como combustível, são: o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), hidrocarbonetos (HC), material particulado (MP), aldeídos (RCHO) e compostos de chumbo (Pb). Verifica-se também emissão de CO₂ que, embora não seja considerado como um poluente clássico devido à sua baixa toxicidade, deve ser levado em consideração tendo em vista sua participação no “efeito estufa” (CRUZ et al., 2003).

Os motores dos carros têm uma contribuição significativa para o aumento da concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs) (SOM et al., 2007). Dentre os COVs, destacam-se os compostos monoaromáticos: benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos (Figura 2), denominados de BTEX, que causam sérios problemas ambientais (SOM et al., 2007).

Os BTEXs são componentes do petróleo, portanto estão presentes em muitas operações de refino. Eles se concentram durante o processo de refino para obtenção de gasolina de alta octanagem (MARIANO, 2005).

Os BTEXs podem ser liberados para a atmosfera pela evaporação da gasolina durante o abastecimento do carro e dos tanques nos postos de gasolina, contaminando o ar nos arredores dos postos. Podem também ser liberados para a atmosfera junto dos gases que saem do cano de descarga do carro, contaminando toda a população, principalmente em locais de grande circulação de veículos nos grandes centros urbanos. O benzeno pode passar pelo motor do carro

sem ser queimado ou pode ser originado na própria queima se a combustão for incompleta (MARIANO, 2005).

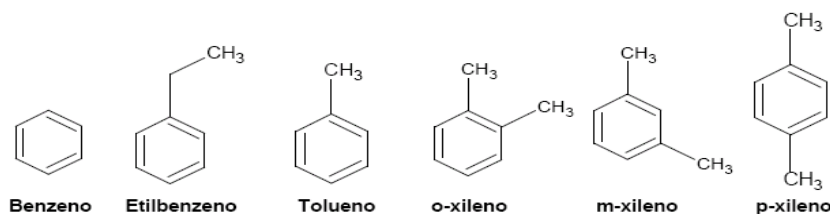


Figura 2 - Estrutura química dos contaminantes aromáticos da gasolina, denominados de BTEX (CARDOSO, 2007)

Com o agravamento da poluição causada pelos gases de escape de veículos, a partir da década de 70, muitos foram os esforços, em todo o mundo, para diminuí-las. As entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para a emissão dos principais poluentes (DAUZACKER; PALOMBO, 2003). Essas limitações, cada vez mais severas, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e a utilizarem conversores catalíticos para reduzir os poluentes. Isso trouxe como consequência, a eliminação de compostos que aumentavam a octanagem da gasolina, como por exemplo, os derivados de chumbo da gasolina, assim, a composição da gasolina sofreu alterações, já que era preciso manter a octanagem elevada sem usar os compostos de chumbo. Novos aditivos surgiram como o éter metil-t-butilíco (MTBE) e o t-butanol. Além disso, foram aumentados o teor de olefinas e de compostos aromáticos na gasolina (CRUZ et al., 2003).

A tendência mundial de controle das emissões veiculares, aliada à globalização da economia e à necessidade de adequação do binômio veículo-combustível resultou, no Brasil, na resolução CONAMA 18/1986, que instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

O Proconve deu prioridade ao segmento de veículos leves devido ao grande número e utilização intensiva, o que o caracteriza como o maior problema em termos de poluição veicular. Para tanto, foram estabelecidos limites de emissão de poluentes no escapamento dos veículos. Para o cumprimento destes limites, foi necessário dar prazos para o desenvolvimento dos veículos, adaptação da indústria de autopeças, melhoria de especificações dos combustíveis e,

conseqüentemente, a aplicação de tecnologias e sistemas que otimizassem o funcionamento dos motores para proporcionar uma queima perfeita de combustível e, portanto, a diminuição das emissões e do consumo de combustível (FEEMA, 2009).

A primeira fase implantada para os veículos leves (L-1), em 1988, foi caracterizada pela eliminação dos modelos mais poluentes e aprimoramento da produção. Já na segunda fase (L-2), em 1992, foram necessários o desenvolvimento e a introdução de novas tecnologias, em especial a injeção eletrônica de combustível e os conversores catalíticos. Nesta fase, foi intensificado o desafio tecnológico, principalmente para permitir a adequação de catalisadores e sistemas de injeção eletrônica para uso com mistura de etanol, em proporção única no mundo. Para a terceira fase (L-3), que teve início em 1997, a indústria adicionou aos itens da segunda fase o sensor de oxigênio. Em 2003, teve início a quarta fase (L-4), e está previsto o lançamento da quinta fase (L-5) para 2009. Essas duas últimas fases visam principalmente à redução de emissões de material particulado, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos (HC).

A indústria automobilística trabalha no desenvolvimento de motores para atender aos níveis da quarta fase por meio da melhoria da combustão. Para tanto, estão sendo adotadas novas tecnologias como a otimização da geometria da câmara de combustão e dos bicos, o aumento da pressão da bomba injetora e a injeção eletrônica. Para o futuro ainda está prevista a introdução de catalisadores de oxidação, de filtro de particulados e de recirculação de gases.

A Figura 3 apresenta a evolução dos limites de emissão de poluentes de acordo com as fases do Proconve (FEEMA, 2009).

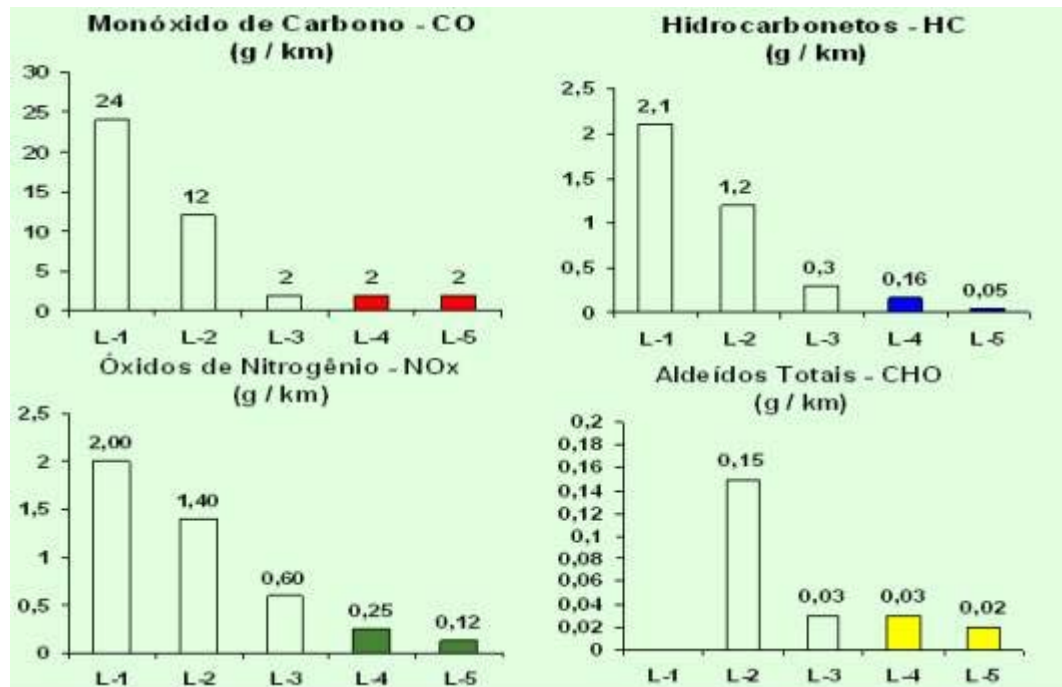


Figura 3 - Gráfico de emissão de poluentes segundo fases do Proconve (FEEMA, 2009)

1.4. Tipos de contaminações que ocorrem por gasolina

1.4.1. Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por derramamento de gasolina

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por combustíveis vem merecendo cada vez mais atenção, tanto da população em geral como dos órgãos de controle ambiental.

Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares e de vazamentos de tanques de combustíveis automotores são ainda bastante freqüentes em todo o mundo (TIBURTIUS et al., 2004).

No Brasil, a realidade não é diferente. Segundo o relatório apresentado em 2001 pela Agência Nacional de Águas, cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas que vão do Sergipe ao Rio Grande do Sul apresentaram altos índices de contaminação, principalmente por efluentes urbanos, substâncias lixiviadas de grandes lixões e agrotóxicos.

Normalmente, uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (TIBURTIUS et al., 2004).

Quanto aos tanques subterrâneos a Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) estima que existem mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. Destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as legislações federais. Mesmo assim, mais de 250.000 casos de vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 ações remediadoras foram implementadas. Semanalmente, mais de 1.000 novos vazamentos estão sendo encontrados em todo o território norte-americano (CORSEUIL; MARINS, 1998).

No Brasil, de acordo com estatísticas oficiais da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2009), ao final de 2007 existiam 30.017 postos revendedores de combustíveis. Deste número, 85,1 % encontravam-se nas regiões sudeste, sul e nordeste do Brasil.

Ainda não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por BTX. Entretanto, em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de fissuras ou corrosão (TIBURTIUS et al., 2004).

As atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis quando, carregado pela chuva, o material derramado pode contaminar o solo e a água, atingindo rios, lençóis freáticos e galerias pluviais. Considerando o vazamento de 10 mL por dia, durante um ano, estima-se que pode haver comprometimento de 3 milhões de litros de água. A extensão da contaminação depende do vazamento e das condições do local onde o posto está instalado (tipo do solo). Salienta ainda que a contaminação do solo e da água pode trazer graves conseqüências, inclusive riscos à saúde pública, principalmente em áreas urbanas. Exemplos citados são as cidades de Cascavel e Campo Largo (PR), que tiveram durante 2001 o abastecimento de água suspenso, devido à contaminação dos mananciais fornecedores por postos de combustível da região (TIBURTIUS et al., 2004).

A preocupação com acidentes nos postos está aumentando no Brasil. As principais causas de vazamentos apontadas por este são falha humana durante a descarga do combustível e defeitos na estrutura do tanque. Segundo Petrick, o número de postos que apresentaram problemas varia

de 20 a 30% no Brasil, sendo que na maioria dos casos, só se perceberam os vazamentos depois da descoberta dos seus efeitos (TIBURTIUS et al., 2004).

O maior problema da contaminação por gasolina está relacionado com hidrocarbonetos aromáticos, dentre os que se destacam benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (TIBURTIUS et al., 2004).

Os compostos aromáticos (BTXs e outros alquilbenzenos) perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior (Tabela 4).

Hidrocarbonetos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água (Tabela 4). Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que os hidrocarbonetos alifáticos (TIBURTIUS et al., 2004).

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Log Kow
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

Kow: coeficiente de partição octanol-água (TIBURTIUS et al., 2004).

Experiências têm demonstrado que diferentes formulações na gasolina podem afetar o destino e transporte dos BTXs. O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente, com o intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão. No Brasil, por exemplo, a gasolina é aditivada com aproximadamente 20-25% de

etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por BTX.

Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, e xileno em sistemas subsuperficiais em presença do etanol são:

- possibilidade do aumento da solubilidade dos BTX em água;
- possibilidade do aumento da mobilidade dos BTX dissolvidos na água subterrânea;
- possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTX, aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior do que a dos compostos BTX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina (CORSEUIL; MARINS, 1998).

Como compostos altamente solúveis têm menor potencial de sorção, o etanol terá uma mobilidade maior do que a dos compostos BTX na água subterrânea. O etanol, quando presente em altas concentrações, pode diminuir o retardo no deslocamento dos BTX na água subterrânea causado pela sorção no solo. O etanol pode também ser biodegradado em preferência aos BTX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além disso, o etanol pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTX (CORSEUIL; MARINS, 1998).

No caso da gasolina brasileira, em função da especificidade do problema, existem poucos estudos que relacionem o impacto da presença do etanol na biodegradação dos compostos BTX. Em estudos realizados com metanol e compostos BTX, chegou-se a conclusão de que a maior persistência dos BTX em presença do metanol era causada pela inibição da biodegradação pela alta concentração de metanol e também devido à remoção de oxigênio pela biodegradação do metanol (CORSEUIL; MARINS, 1998).

Em função do exposto, pode-se concluir que a contaminação de aquíferos por misturas de álcool e gasolina será mais complexa do que a produzida somente pela gasolina pura. Os países em desenvolvimento como o Brasil, geralmente, tem como base as tecnologias de remediação ambiental largamente empregadas na Europa e EUA. A extrapolação desta experiência para a

remediação dos locais contaminados por derramamentos de gasolina no Brasil tem que levar em conta a especificidade da nossa gasolina (CORSEUIL; MARINS, 1998).

1.4.2. Contaminação do solo e do ar atmosférico

No solo os componentes voláteis da gasolina como os BTXs, podem ser volatilizados para a fase gasosa e, a seguir, podem ser perdidos para a atmosfera, ou adsorvidos nos sólidos dos solos, ou dissolvidos na solução do solo. Com o objetivo de proteger a água subterrânea, os órgãos ambientais estão exigindo a avaliação do passivo ambiental de postos de combustíveis, na qual devem ser monitorados e quantificados os hidrocarbonetos aromáticos no solo, incluindo benzeno, tolueno e xilenos (MELQUIADES et al., 2006).

Melquiades et al. (2006) desenvolveu e validou uma metodologia de análise de BTEX em solo. A recuperação de BTEX em amostras de solo foi avaliada utilizando solos com diferentes texturas (arenoso e argiloso).

Na Figura 4 é mostrado o cromatograma obtido na análise de solo.

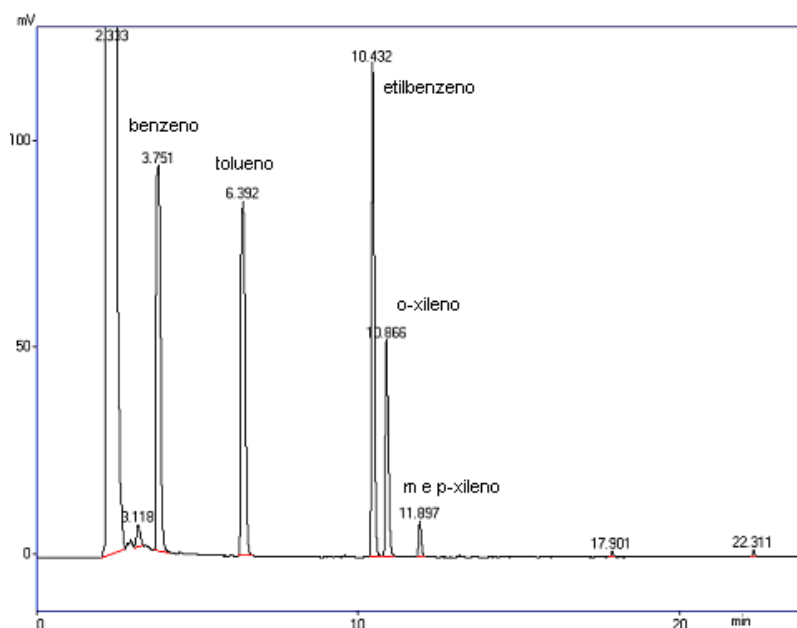


Figura 4 - Cromatograma de uma mistura de BTEX a 1 ppm, por *headspace* e CG-DIC, coluna capilar DB1 temperatura inicial 40,0°C por 6 minutos e rampa de aquecimento 4,0 °C/min até 120 °C e 40,0 °C/min até 200 °C. Injetor a 200 °C e detector a 300 °C (MELQUIADES et al., 2006).

Com o objetivo de verificar se a textura do solo influenciava na recuperação de BTEX durante o preparo das amostras, foi determinada a recuperação desses compostos usando solos arenoso e argiloso.

A recuperação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) nos solos arenoso e argiloso pode ser visualizada nas Figuras 5 e 6, as quais apresentam a recuperação (%) dos BTEX para os solos argiloso e arenoso e para o branco, no mesmo dia de contaminação e sete dias após.

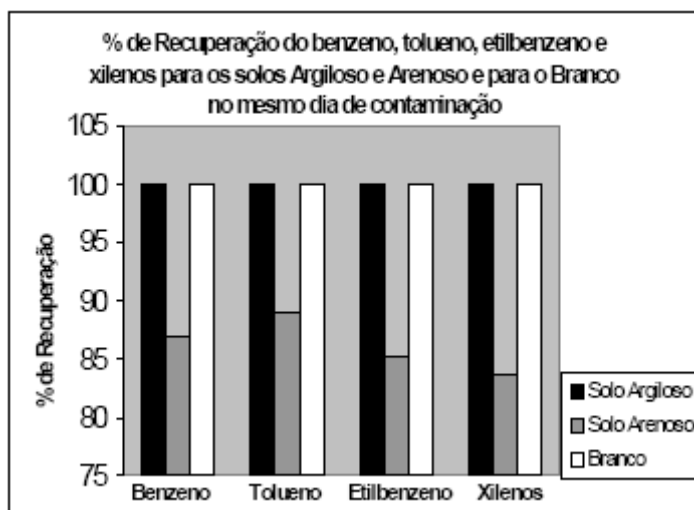


Figura 5 - Recuperação (%) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos solos argiloso e arenoso e para o branco, no mesmo dia da contaminação (MELQUIADES et al., 2006).

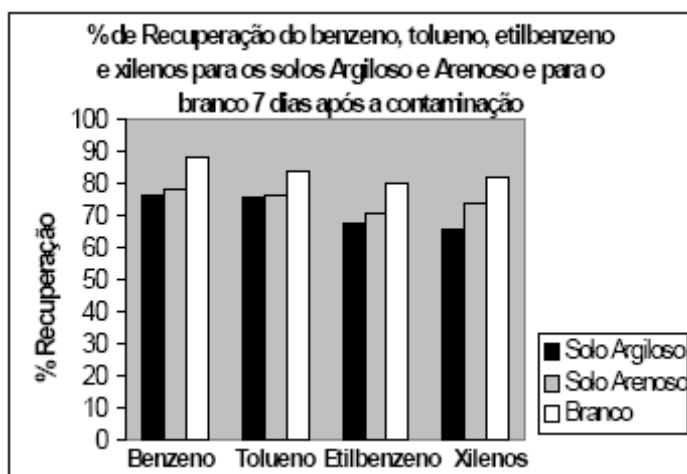


Figura 6 - Recuperação (%) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos solos argiloso e arenoso e para o branco, após sete dias de contaminação (MELQUIADES et al., 2006).

O conhecimento da composição e química da atmosfera urbana envolve campanhas de monitoramento, simulação numérica de cenários reais e hipotéticos, estudos cinéticos de reações individuais e o inventário de emissões. Os trabalhos realizados até o presente, têm demonstrado que a química atmosférica é altamente não linear, de forma que uma diminuição nas emissões de poluentes primários, em particular hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, pode ou não levar a uma diminuição nas concentrações de ozônio. Por esta razão, os modelos atmosféricos têm se transformado num elemento importante na discussão de políticas para a melhora da qualidade do

ar e na elaboração de estratégias para modificações na composição de combustíveis (MACHADO et al., 2000).

"Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade". (Resolução Conama nº 03/90).

O relatório anual da FEEMA de 2007 demonstra o percentual de emissão das principais vias e artérias da Região Metropolitana do Rio de Janeiro foram selecionadas 187 vias, que foram devidamente segmentadas em razão dos respectivos traçados ou fluxo, consideradas como as mais significativas quanto ao volume de tráfego na Região Metropolitana e responsabilizadas como as principais contribuintes de emissões de poluentes atmosféricos de origem veicular, totalizando 260 fontes (Tabela 5).

Tabela 5 – Percentual de Emissões das principais vias

Nome da Via	MP10 (%)	SO2 (%)	NOx (%)	CO (%)	HC (%)
Av. Brasil	22,9	30,0	33,4	25,3	25,2
Av. das Américas	5,7	9,6	7,9	12,2	12,3
Rod. Pres. Dutra	5,5	2,9	3,4	2,6	2,2
Linha Vermelha	3,1	3,4	3,8	2,8	2,8
Rod. Washington Luís	2,9	3,9	4,2	3,5	3,5
Ponte Rio Niterói	1,9	3,2	2,7	3,9	3,9
Av. Ayrton Sena	*	2,2	1,8	2,9	2,9
Linha Amarela	*	1,9	1,9	2,5	2,5
Demais Vias	58,0	42,9	40,9	44,3	44,7

*Percentual incluído nas demais vias de tráfego; MP10 – Material Particulado Inalável; SO2 – Dióxido de Enxofre; NOX – Óxidos de Nitrogênio; CO- Monóxido de Carbono; HC- Hidrocarbonetos (FEEMA,2009)

Verifica-se que a Avenida Brasil, devido ao imenso fluxo de veículos, é responsável por 25 a 30% do total de poluentes do ar emitidos pelas vias de tráfego na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. (FEEMA, 2009)

Dentre as fontes fixas e as móveis¹, as fontes móveis são responsáveis por 77% do total de poluentes emitidos para a atmosfera e as fontes fixas, 23%, conforme a Figura 7.

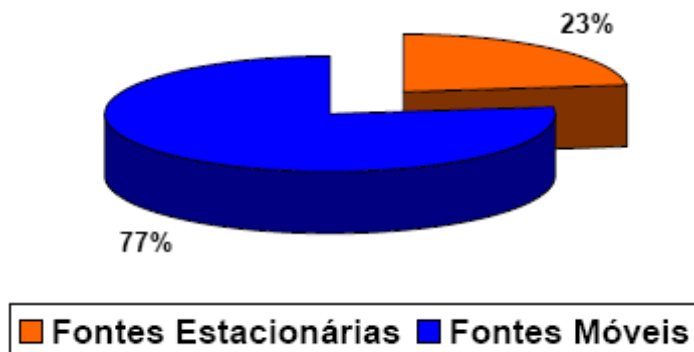


Figura 7 - Contribuição das fontes na Carga Poluidora da RMRJ (FEEMA, 2009)

Ao comparar-se o total de emissões, por tipo de poluente, para as duas categorias de fonte, verifica-se que cerca de 98% do monóxido de carbono é proveniente das vias de tráfego, enquanto que o dióxido de enxofre, em sua maioria, 88%, é emitido, basicamente, por atividades industriais (FEEMA, 2009).

Quanto ao material particulado inalável, observa-se que há uma distribuição equilibrada nas emissões. Há que se mencionar que esse poluente é característico da queima de combustíveis fósseis mais pesados, utilizados tanto nos processos industriais (óleo combustível), como nos veículos automotores (diesel) (FEEMA, 2009).

Os óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos também são provenientes da queima de combustíveis fósseis, evidenciando a maior parcela de contribuição das fontes móveis.

Quando se contabiliza as emissões de hidrocarbonetos provenientes de veículos automotores, observa-se que a maior parcela de contribuição é atribuída a veículos leves, pelo seu maior número em circulação. Entretanto, embora a contribuição dos veículos a diesel seja bem

¹ Fontes fixas - representadas por dois grandes grupos: um abrangendo atividades pouco representativas nas áreas urbanas, como queimadas, e outro formado por atividades individualmente significativas, em vista à variedade ou intensidade de poluentes emitidos, como a poluição dos processos industriais e fontes móveis – compostas pelos meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre, em especial os veículos automotores que, pelo número e concentração, passam nas áreas urbanas a constituir fontes de destaque frente à outra (FEEMA, 2009).

menor, qualitativamente esses hidrocarbonetos são mais danosos à saúde. A Figura 8 ilustra esse comportamento (FEEMA, 2009).

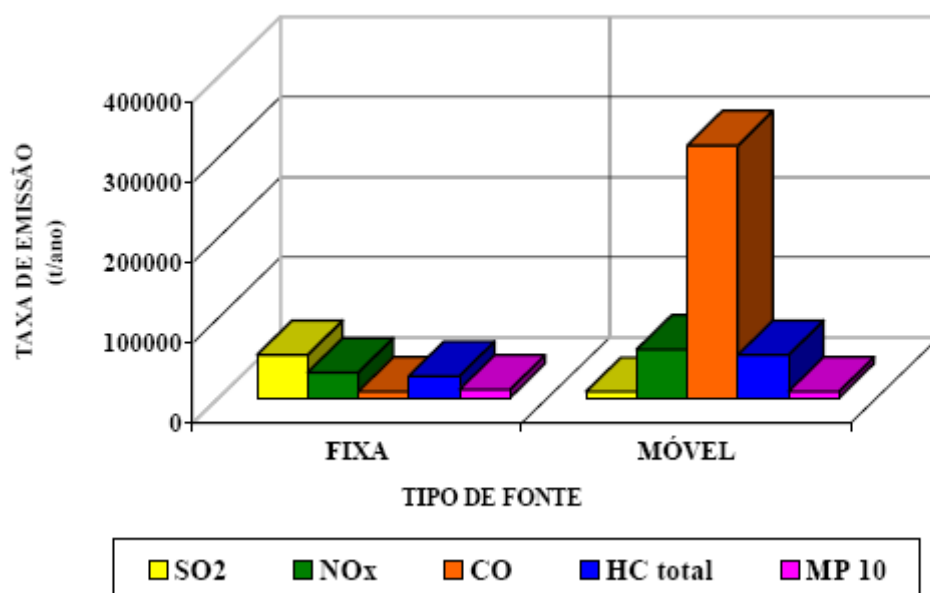


Figura 8 – Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis (por poluente) (FEEMA, 2009)

1.5. Toxicologia dos Compostos monoaromáticos

1.5.1. Benzeno

O benzeno, cuja fórmula molecular é C_6H_6 , é um hidrocarboneto aromático, um líquido incolor, lipossolúvel, volátil, inflamável de odor característico possível de ser identificado no ar em concentrações da ordem de 1,5 – 4,7 ppm e na água a 2,0 ppm (ATSDR, 1997). O gosto de benzeno na água pode ser sentido por muitas pessoas em concentrações que podem variar entre 0,5 a 4,5 ppm (ATSDR, 1997).

Uma das características mais importante desta substância, com grande repercussão na contaminação atmosférica, é seu alto poder de volatilização, devido à alta pressão de vapor, da ordem de 95,2 mmHg, a 25 °C (IPCS, 1993).

A liberação do benzeno para o ambiente pode ser feita através de fontes naturais e antropogênicas. O fato de ser um componente do petróleo faz com que seja naturalmente encontrado nas proximidades de depósitos naturais de petróleo. As contribuições das fontes antropogênicas, estimada em mais de 90%, é proveniente da exaustão e do abastecimento de veículos, das emissões industriais e da fumaça de cigarro (IPCS, 1993).

A exposição humana ao benzeno se dá principalmente através do ar, sendo a via respiratória a responsável por mais de 90% da quantidade de benzeno presente no corpo humano. O benzeno armazena-se preferencialmente no tecido adiposo (MARIANO, 2005). A exposição se dá principalmente, pela fumaça do cigarro e pela inalação de ar contaminado, em áreas de intenso tráfego de veículo e ao redor de postos de combustíveis (WALLACE, 1996). Devido a volatilização do benzeno na água essa exposição também pode se dar através do uso de água contaminada para cozinhar, para banho etc.

Além da exposição ambiental, a exposição também pode se dar ocupacionalmente, em ambientes industriais.

Na indústria do petróleo é usado na forma pura em laboratórios de análise, e esta presente como contaminante em diversos derivados, como gasolina, hexano, querosene, tolueno, entre outros.

O benzeno é um composto moderadamente irritante das mucosas e sua inspiração em altas concentrações pode provocar edema pulmonar. Seus vapores são também irritantes para as mucosas oculares. Além disso, a absorção do benzeno provoca efeitos tóxicos para o sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida, excitação seguida de sonolência, tonturas, cefaléias, náuseas, taquicardia, dificuldades respiratórias, tremores, convulsões, perda de consciência e morte (MARIANO, 2005).

A concentração individual de exposição ao benzeno, segundo os índices exposição atmosférica, são apresentados na Tabela 6 (SILVA, 2004):

Tabela 6 - Efeitos nocivos do benzeno nos seres humanos

Concentração de vapores de benzeno (ppm)	Tempo de exposição	Ocorrência
25	8 horas	Nenhuma
50 - 100	6 horas	Leve sonolência e dor de cabeça leve
500	1 hora	Sintomas de toxicidade aguda
7,000	30 min	Perigoso para a vida, efeitos depressores.
20,000	5 min	Morte

Fonte: SILVA, 2004

Na forma líquida pode ser absorvido através da pele, onde pode provocar efeitos irritantes como a dermatite de contato e bolhas, por conta do seu efeito desengordurante. O contato com os olhos provoca sensação de queimação, com lesão das células epiteliais. A ingestão do benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor (MARIANO, 2005).

O benzeno também é classificado como carcinogênico, pois promove o decréscimo da quantidade de leucócitos, hemácias e plaquetas do sangue (MARIANO, 2005).

Com relação à legislação internacional, a Organização Mundial da Saúde (OMS), quanto a qualidade do ar, reconhece que o benzeno é uma substância carcinogênica para os humanos e que nenhum limite seguro de exposição pode ser recomendado.

No Brasil, os padrões de qualidade do ar, são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990, definem as concentrações de poluentes atmosféricos que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Esta resolução não define qualquer valor para a exposição não ocupacional ao benzeno.

1.5.2. Tolueno

O tolueno é um hidrocarboneto aromático, também conhecido como toluol, metilbenzeno, metilbenzol, fenilmetano, e tem a fórmula molecular $C_6H_5CH_3$.

É um líquido incolor, não corrosivo, inflamável, insolúvel em água, mas solúvel em muitos solventes orgânicos (PATNAIK, 2002).

Os riscos à saúde devido à exposição aguda a tolueno podem ocorrer imediatamente. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. Altas concentrações podem causar tonteadas, delírios e desmaios, além de morte (ALCÂNTARA; BRASIL, 1974).

As pessoas são expostas ao tolueno, quando inspiram o ar contaminado ou em seu local de trabalho, ou quando trabalham com gasolina ou através da emissão veicular. A toxicidade aguda do tolueno é semelhante a do benzeno.

Níveis mais baixos de concentração causam dores de cabeça e redução nos reflexos. Os efeitos crônicos podem ocorrer algum tempo após a exposição a tolueno e podem permanecer por meses ou anos (ALCÂNTARA; BRASIL, 1974).

Outros efeitos, resultantes da exposição repetida, são os danos à medula óssea e redução na contagem das células. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náuseas e danos aos rins e fígado, podendo também causar danos ao cérebro (ALCÂNTARA; BRASIL, 1974).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer – IARC (1999), classificou o tolueno no grupo 3, ou seja, não carcinogênico para seres humanos.

Alguns estudos revelaram efeitos reprodutivos como aborto espontâneo, disfunção do sistema nervoso central, deficiência dos membros, assim como atraso no desenvolvimento de crianças em mulheres grávidas.

1.5.3. Xilenos

O xileno é o nome comum de um composto formado quase totalmente de hidrocarbonetos aromáticos, com faixa de destilação entre 137 e 140 °C. É um líquido incolor, de odor doce, facilmente inflamável.

Encontra-se naturalmente no petróleo. É possível sentir o xileno no ar a 0,08 – 3,7 ppm e o seu gosto na água a 0,53 – 1,8 ppm (ATSDR, 1996).

A fórmula é $C_6H_6(CH_3)_2$, e também é conhecido pelos nomes xilol, mistura de orto, meta e para xilenos, xilenos mistos e dimetilbenzeno. Segundo a EPA, o xileno comercial ou misto contém cerca de 40-65% de m-xilenos e até 20% de cada um dos outros isômeros (o-xileno e p-xilenos) e etilbenzeno.

As indústrias químicas produzem o xileno a partir do petróleo.

É encontrado em pequena quantidade nos combustíveis utilizados em avião e na gasolina (ATSDR, 1996).

O xileno evapora rapidamente quando descartado no solo ou na superfície da água.

As pessoas podem ser expostas ao xileno através do ar no ambiente de trabalho ou através do exaustor do carro ao inspirar o ar contaminado.

Durante a manipulação de produtos com xileno em sua composição, como a gasolina.

Os riscos à saúde por efeitos agudos podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição a xilenos. A principal via de absorção do xileno é a inalação. Uma outra via importante é a absorção do líquido através da pele. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além de cansaço e danos ao estômago. Altos níveis podem provocar tonteiras, delírios, desmaios e até a morte (ALCÂNTARA; BRASIL, 1974).

Vários estudos relatam que o xileno pode afetar a capacidade reprodutiva feminina e masculina (KLAASSEN, 1996).

Nenhuma informação é disponível sobre efeitos carcinógenos a seres humanos.

1.5.4. Efeitos sobre o meio ambiente

Esses compostos, ao evaporarem, reagem com outras substâncias nas camadas mais baixas da atmosfera, contribuindo, desse modo, para a formação de ozônio (MARIANO, 2005).

Nos organismos aquáticos podem promover a narcose. A narcose ocorre quando substâncias químicas se acumulam nas membranas da célula e interferem no funcionamento normal dessas membranas. A narcose prolongada pode resultar em morte (MARIANO, 2005).

O tolueno pode ser degradado por microorganismos, o benzeno também pode ser biodegradado, mas somente na presença de oxigênio. O xileno apresenta mobilidade através do solo, onde pode persistir por muitos anos, ainda que uma parte possa também ser biodegradada (MARIANO, 2005).

2. METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os métodos utilizados para o monitoramento dos BTXs e para a determinação de hidrocarbonetos (parafínicos: P, olefínicos: O, naftênicos: N, aromáticos: A) e de etanol -E, em amostras de gasolinas do tipo C comerciais.

2.1. Seleção das áreas para coleta de gasolina

Com o objetivo de observar a variação das concentrações dos compostos monitorados foram escolhidos 15 postos sem bandeira e com bandeira² de regiões distintas do Rio de Janeiro (Figura 9). Para garantir uma maior amplitude e observar as possíveis diferenças entre eles, foram selecionados bairros de classes sociais distintas abrangendo toda a área metropolitana e um bairro da região serrana.

Os bairros designados para o estudo, de acordo com as áreas, foram os seguintes:

I – Região Metropolitana:

- a) Zona Norte: bairro da Penha
- b) Zona Oeste: bairro da Barra da Tijuca, Taquara e Curicica
- c) Zona Sul: bairro de Copacabana e Botafogo
- d) Região da Baixada: Centro de Caxias
- e) Niterói: bairro de São Gonçalo.

II – Região Serrana: bairro de Parada Angélica.

² Posto de gasolina com bandeira são postos com bandeira exclusiva, como: Shell; Esso; BR ou Ipiranga. Posto de gasolina sem bandeira também chamado de bandeira branca são postos de abastecimento que não operam com distribuidoras exclusivas.



Figura 9 – Regiões onde foram coletadas as amostras de gasolina

2.2. Coleta das amostras

Foram coletadas três amostras de gasolina de cada posto (com bandeira e sem bandeira), totalizando 45 amostras, em dias e horários diferentes, com a finalidade de abranger aleatoriamente as possíveis variáveis como: condições climáticas, volume do tanque, umidade do ar e tempo de estocagem

As amostras foram coletadas em recipiente de vidro escuro (frasco âmbar) com tampa e batoque de material inerte, os quais foram previamente lavados e colocados em estufa a 150°C por um período de 6 horas. A gasolina foi coletada diretamente da bomba de combustível para a garrafa de vidro. As amostras de gasolina, após a coleta, foram preservadas, sob refrigeração, até a análise a fim de manter a integridade dos componentes.

2.3. Execução das análises

2.3.1. Análise por cromatografia gasosa

As análises de cromatografia foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Refinaria de Manguinhos, que fica localizada em Manguinhos no Município do Rio de Janeiro, RJ.

Para a análise de cromatografia, cada amostra foi lentamente homogeneizada, transferida para frasco de 2 mL e colocada sob refrigeração, até o momento da análise. Após a análise as amostras eram descartadas em uma bombona dentro da capela para destino adequado dos resíduos.

Para a determinação da composição das amostras de gasolina, foi usado um cromatógrafo de fase gasosa da Agilent Technologies GC 6890N, equipado com amostrador automático, injetor (split/splitless), coluna capilar HP PONA de 50 metros de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno e 0,5 μm de espessura de fase (50 m x 0,20 mm x 0,5 μm), fase estacionária: 100% dimetilpolisiloxano, detector de ionização de chama e computador com software da Agilent *Chemstation* A.10.01 (1635).

Os tempos de retenção para os hidrocarbonetos foram obtidos a partir de um cromatograma padrão e da tabela de calibração (Apêndice A) do banco de dados existente no sistema operacional *Chemstation*[®] comercializado pela Agilent Technologies, obtidos a partir da identificação de várias amostras de gasolinas. Esta tabela apresenta os tempos de retenção de 227 hidrocarbonetos, distribuídos nos seguintes grupos: parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos.

Como o pico do etanol é o que apresenta a maior concentração foi fácil a sua identificação. Porém para confirmar o tempo de retenção foi preparada uma solução de 25 % de álcool etílico anidro com a gasolina tipo A, fornecida pela Refinaria de Manguinhos, sendo encontrado um tempo de retenção de 6,060 min. Após sua identificação, o etanol foi inserido na Tabela de calibração já existente, perfazendo-se um total de 228 componentes.

Após análise das gasolinas comerciais, os tempos de retenção foram corrigidos, considerando como base o cromatograma padrão de referência.

Alguns picos, detectados no cromatograma durante a análise das gasolinas comerciais não foram identificados pelo banco de dados por não aparecerem no cromatograma padrão usado como referência. Seria necessária uma análise por espectroscopia de massas para identificação desses picos, porém não foi possível devido ao tempo e a indisponibilidade de equipamento.

Condições de análise: A temperatura inicial foi de 35°C, sendo mantida por 42 minutos. Após este tempo, aumentou-se a temperatura para 90°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, por 15 minutos, e em seguida para 200°C, a uma taxa de 2°C.min⁻¹, por 10 minutos. O tempo total da análise foi de 140 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes, a 250 °C, e o volume de injeção foi de 1 µL, com razão de split de 1:125. O gás de arraste utilizado foi o Hélio com fluxo de 0,7 mLmin⁻¹.

A integração dos picos para determinação da composição da gasolina foi determinada pelo software *Chemstation*. Os fatores de resposta, previamente estabelecidos, para os hidrocarbonetos foi de 1,0 e para o etanol foi de 2,3 (ASTM D 6733-01, 2004).

Os resultados foram normalizados e então os valores reais das concentrações dos componentes da amostra foram calculados (equação 1).

$$\%X = \frac{A_x \cdot f_x(100)}{\sum A_n \cdot f_n} \quad (\text{equação 1, CARDOSO, 2007})$$

Onde: A_x = área do pico corresponde ao componente a ser analisado; f_x = fator de resposta do componente; $\sum A_n \cdot f_n$ = somatório de todas as áreas multiplicadas pelos seus devidos fatores de resposta; % X = porcentagem do componente X na amostra.

Com as condições cromatográficas estabelecidas, cada amostra de gasolina foi injetada pura para avaliação do perfil cromatográfico e do percentual volumétrico encontrado.

Os perfis cromatográficos foram comparados ao perfil de uma gasolina tipo C Figura 10 encontrado na literatura (FERREIRA, 2004).

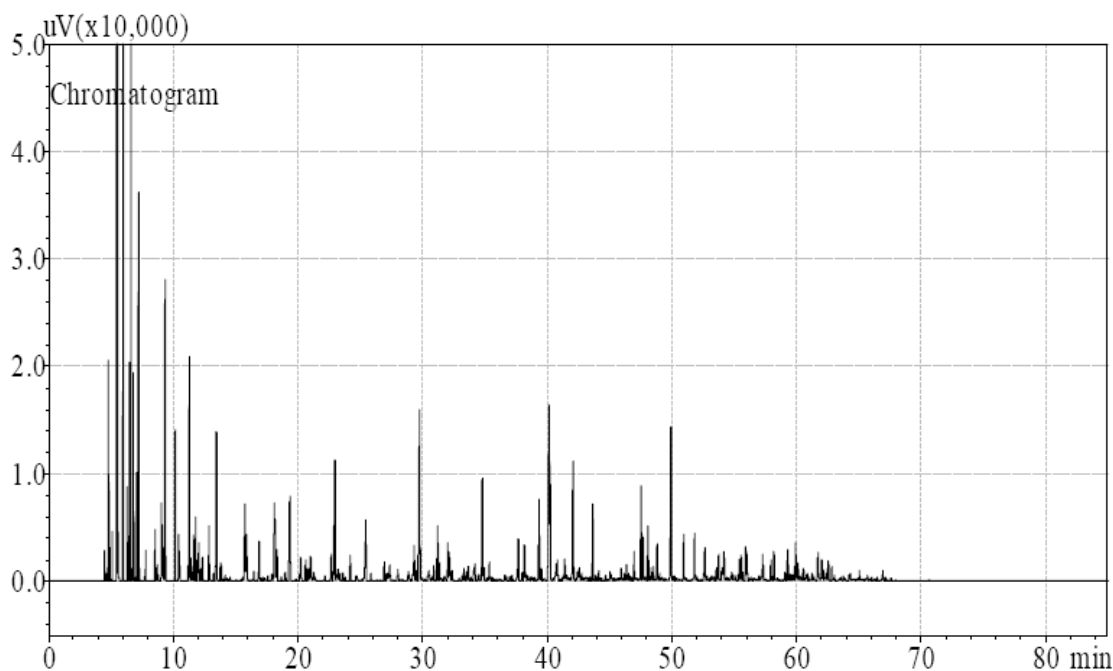


Figura 10 - Cromatograma típico de uma amostra de gasolina comercial brasileira (FERREIRA, 2004)

A avaliação dos perfis cromatográficos teve como objetivo verificar possíveis adulterações na gasolina.

Uma gasolina adulterada traz diversas conseqüências, sendo que a primeira a ser notada são os danos provocados no veículo. Uma gasolina com excesso de álcool anidro provoca desregulagem no motor, aumento o consumo de combustível e corrosão das partes metálicas que entram em contato com o combustível. A adição de solventes aromáticos, provoca a deterioração de tubos e mangueiras de borracha. Os resíduos tendem a depositar-se no diafragma da bomba de gasolina, onde terá o seu poder de sucção diminuído (TAKESHITA, 2006).

Além da ação sobre os veículos, o uso de combustíveis adulterados afeta o meio ambiente, uma vez que a combustão torna-se irregular e a emissão de compostos como NO_x e SO_x, causadores de deposição ácida, e CO que é altamente asfixiante, aumenta. Assim como a exposição a hidrocarbonetos altamente tóxicos como os aromáticos podem trazer graves conseqüências a saúde (TAKESHITA, 2006).

Na tentativa de coibir fraudes, a ANP realiza periodicamente coletas de amostras de combustível em todo o país, e sobre estas amostras são realizados diversos ensaios a fim de verificar a conformidade ou não com as especificações (TAKESHITA, 2006).

Entretanto, as especificações existentes foram adotadas, em sua maioria, com base em um bom funcionamento do motor, e não visando identificar uma adição de solvente (TAKESHITA, 2006).

Mesmo sendo capaz de indiretamente identificar combustíveis adulterados, as especificações não são capazes de detectar uma fraude com quaisquer solventes e em todas as proporções de adição, o que pode levar a uma gasolina adulterada a passar como conforme pelos ensaios (TAKESHITA, 2006).

Para o cálculo do desvio padrão do comatógrafo, foram feitas 10 injeções de uma mesma gasolina (Tabela 7).

Tabela 7 – Cálculo do desvio padrão

Resultados em % volume											
	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3	Injeção 4	Injeção 5	Injeção 6	Injeção 7	Injeção 8	Injeção 9	Injeção 10	DESVPAD
Parafínicos	34,6	34,6	34,6	34,3	34,6	34,6	34,5	34,5	34,4	34,7	0,11
Oléfínicos	12,0	11,9	12,0	11,9	12,0	11,9	11,9	11,9	12,0	11,9	0,04
Aromáticos	19,0	19,1	19,0	19,2	19,0	19,0	19,1	19,0	19,1	19,1	0,07
Naftênicos	17,0	16,9	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	16,9	0,03
Etanol	14,4	14,2	14,3	14,3	14,4	14,3	14,5	14,2	14,2	14,2	0,10

2.3.2. Análise espectroscopia na região do infravermelho

Para a análise do BTX na gasolina, foi utilizado um analisador portátil de combustível GS 1000 da Petrospec que funciona pela técnica da espectroscopia do infravermelho (Figura 11). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Transpetro S.A. que fica localizada em Campos Elíseos no município de Duque de Caxias, RJ.



Figura 11 – Equipamento portátil de infravermelho GS 1000

As amostras a temperatura ambiente, foram homogeneizadas e uma alíquota de 10 mL foi transferida para o frasco próprio do equipamento. O frasco era rapidamente acoplado ao equipamento para evitar qualquer perda por evaporação. A gasolina era purgada até o enchimento da cela de análise com a amostra. A vazão da amostra no equipamento, foi de $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O tempo de resposta para cada análise foi de três minutos. As análises foram realizadas em duplicatas e o resultado apresentado consiste na média aritmética dos valores obtidos. Após a análise, as amostras foram descartadas em uma pia específica no qual o combustível era levado diretamente para a estação de tratamento da Transpetro.

Para o cálculo do desvio padrão do equipamento, foram feitas 7 injeções de uma mesma gasolina (Tabela 8).

Tabela 8 – Cálculo do desvio padrão

Resultados em % volume								
	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3	Injeção 4	Injeção 5	Injeção 6	Injeção 7	DESVPAD
Tolueno	2,3	2,2	1,4	1,0	1,1	1,1	1,0	0,6
Xileno	3,2	3,3	5,4	5,9	5,9	6,0	6,0	1,4
Benzeno	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,1

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Determinação da composição de hidrocarbonetos e etanol da gasolina tipo C

A coleta das amostras de gasolina retirada diretamente da bomba de gasolina foi realizada, semanalmente, em postos de gasolina distribuídos ao longo da região Metropolitana do Rio de Janeiro e em dois postos da Região Serrana, durante o período de setembro a dezembro de 2008, em dias e horários diferentes.

Com o objetivo de abranger as possíveis variáveis encontradas em cada local de amostragem, foram selecionados postos próximo a praia, próximo a rios, próximo a shoppings, em locais de grande circulação de pessoas e em locais com um grande fluxo de veículos automotivos. Para as possíveis variações como condições climáticas, volume do tanque e tempo de estocagem, as amostragens foram feitas em dias e horários distintos.

A Tabela 9 apresenta os dados de identificação das amostras e todos os dados como: data, hora, dia da semana, bairro, condições climáticas de temperatura e umidade relativa do ar onde foram feitas as coletas de gasolina.

Tabela 9 – Dados e identificação das coletas de gasolina

ZONA NORTE							
Bairro	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %
Penha	S/B	AB1	09/10/2008	07:20	quinta	20	78
		AB2	16/10/2008	08:30	quinta	27	61
		AB3	23/10/2008	07:50	quinta	29	65
Penha	C/B	PENHA 1	17/11/2008	16:30	segunda	24	75
		PENHA 2	27/11/2008	17:40	Quinta	24	70
		PENHA 3	04/12/2008	07:00	Quinta	24	66
ZONA OESTE							
Bairro	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %

Barra	S/B	A1	04/10/2008	12:36	sábado	26	82
		A2	19/10/2008	14:10	domingo	21	75
		A3	01/11/2008	17:00	sábado	22	67
Taquara	S/B	B1	04/10/2008	13:05	sábado	26	82
		B2	19/10/2008	14:40	domingo	21	75
		B3	27/10/2008	12:00	segunda	28	62
Curicica	S/B	C1	04/10/2008	13:17	sábado	26	82
		C2	19/10/2008	14:52	domingo	21	75
		C3	01/11/2008	17:45	sábado	22	67
Barra	C/B	BARRA 1	08/11/2008	17:20	sábado	27	54
		BARRA 2	16/11/2008	18:12	domingo	28	60
		BARRA 3	21/11/2008	17:45	sexta	24	52

ZONA SUL

Bairro	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %
Botafogo	S/B	BOT 1	08/11/2008	16:30	sábado	27	27
		BOT 2	16/11/2008	17:10	domingo	28	28
		BOT 3	21/11/2008	16:37	sexta	24	24
Copacabana	C/B	COPA 1	08/11/2008	16:40	sábado	27	27
		COPA 2	16/11/2008	17:30	domingo	28	28
		COPA 3	21/11/2008	16:45	sexta	24	24

REGIÃO DA BAIXADA

Município	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %
Caxias	S/B	Caxias 1	06/11/2008	07:10	quinta	26	90
		Caxias 2	12/11/2008	07:20	quarta	25	75
		Caxias 3	18/11/2008	07:00	terça	25	90
Caxias	C/B	Caxias 1	12/11/2008	07:00	quarta	26	75
		Caxias 2	18/11/2008	07:15	terça	25	90
		Caxias 3	27/11/2008	07:20	quinta	24	78

NITERÓI

Bairro	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %
São Gonçalo	S/B	7	04/09/2008	11:00	quinta	27	45
		11	12/09/2008	10:35	sexta	25	42

		14	19/09/2008	11:25	sexta	26	47
São Gonçalo	C/B	8	04/09/2008	11:55	quinta	27	43
		12	12/09/2008	10:55	sexta	27	43
		13	19/09/2008	11:05	sexta	25	45
São Gonçalo	C/B	9	04/09/2008	12:00	quinta	28	40
		10	12/09/2008	10:15	sexta	25	42
		15	19/09/2008	11:40	sexta	26	46

REGIÃO SERRANA

Bairro	Bandeira	Identificação da amostra	Data da coleta	Hora da coleta	Dia da semana	Temperatura do ar (°C)	Umidade relativa do ar %
Parada Angélica	S/B	PA 1	08/10/2008	22:00	quarta	20	81
		PA 2	15/10/2008	19:00	quarta	29	55
		PA 3	23/10/2008	09:10	quinta	29	65
Parada Angélica	C/B	PA 1	12/11/2008	06:30	quarta	26	75
		PA 2	18/11/2008	06:40	terça	25	90
		PA 3	27/11/2008	07:00	quinta	24	78

S/B: postos sem bandeira; C/B: postos com bandeira.

Os dados de volume do tanque e tempo de estocagem não foram possíveis de serem obtidos, devido a falta de informação dos funcionários dos postos selecionados para a amostragem.

3.1.1. Análises cromatográficas

A metodologia escolhida para determinação da composição de hidrocarbonetos e de etanol na gasolina foi a cromatografia em fase gasosa de alta resolução (CGAR). Esta técnica tem como base a identificação e quantificação de compostos voláteis através da afinidade dos componentes da amostra com a fase estacionária e fase móvel, que é um gás inerte que atravessa a coluna. Este gás tem por objetivo empurrar a amostra sobre a fase estacionária, daí ser chamado de gás de arraste.

A distribuição dos componentes da amostra, sobre estas duas fases, depende das interações que venham a ocorrer entre moléculas destes componentes, com as moléculas da fase estacionária.

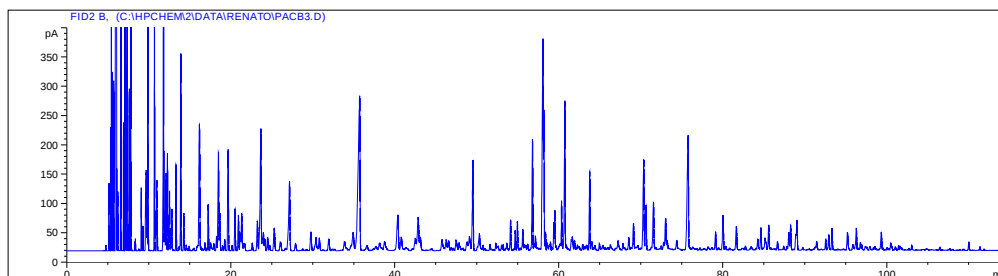
A coluna usada nesta dissertação possui uma fase líquida apolar que separa os componentes da amostra pelos seus pontos de ebulição. A fase estacionária retarda seletivamente uns dos componentes mais do que os outros, formando blocos dentro da coluna, que se deslocam em diferentes velocidades. No final da coluna, idealmente, cada componente sairá em um determinado tempo, ou em certos casos juntos, se existirem semelhanças nas suas propriedades. O tempo gasto, pelos diferentes compostos, para atravessar a coluna é chamado de tempo de retenção desse composto. Esse tempo característico serve para identificar os constituintes da amostra.

Após todas as gasolinas serem injetadas e identificadas, foram obtidos cromatogramas de cada uma das frações de hidrocarbonetos (parafinas, aromáticos, naftênicos e olefínas) e etanol e suas áreas foram calculadas para cada grupo. Todos os cromatogramas e resultados obtidos serão apresentados nos Apêndices B; C; D e E.

Os resultados obtidos, em percentagem volumétrica, serão discutidos posteriormente.

Com o objetivo de verificar possíveis contaminações provocadas por solventes, um exemplo de cada um dos perfis cromatográficos das amostras estudadas comparadas entre si e com o perfil cromatográfico de uma amostra de gasolina encontrado na literatura, serão avaliados e estão representados na Figura 12, os demais cromatogramas não serão apresentados no corpo desta dissertação e sim nos Apêndices B; C e D.

(a)



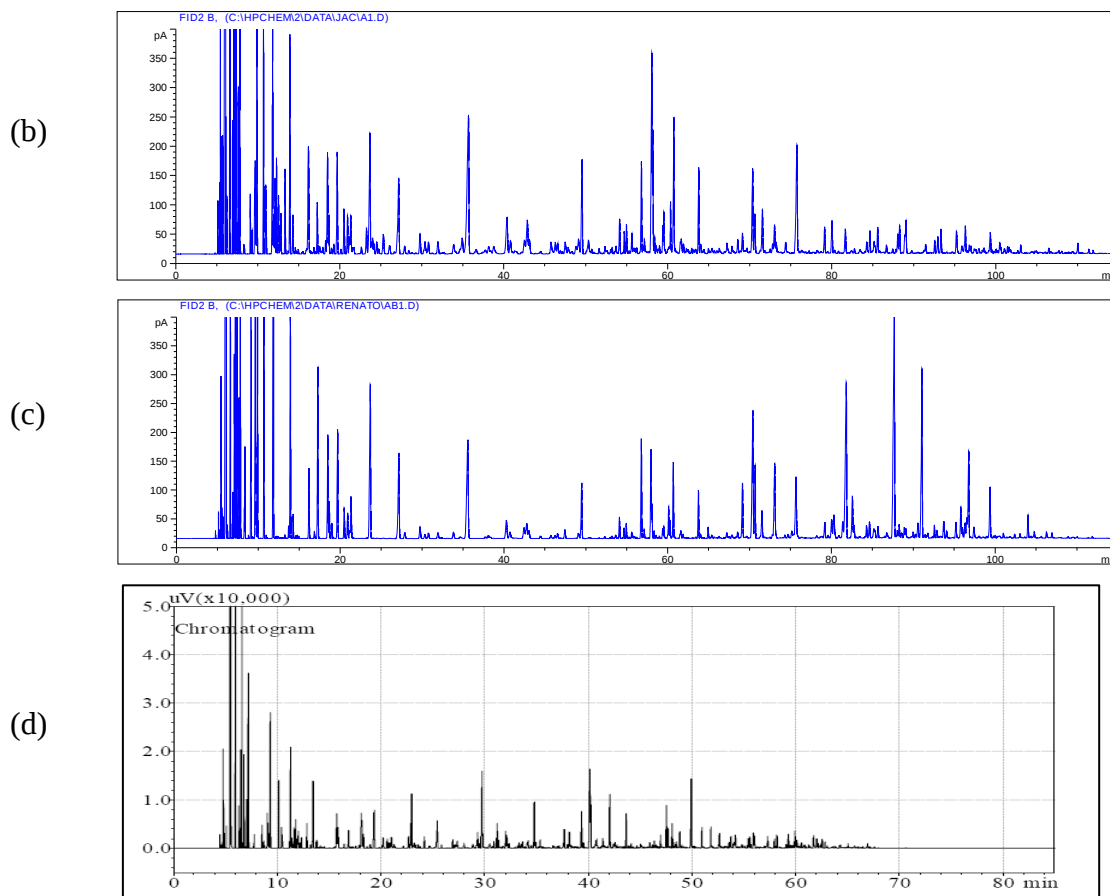


Figura 12 - Comparação entre os perfis cromatográficos de quatro gasolinas típicas: (a) postos com bandeira (PA3); (b) postos sem bandeira (A1); (c) posto sem bandeira (AB1); (d) Cromatograma típico de uma amostra de gasolina comercial brasileira

Pela Figura 12 pode-se observar que a amostra do posto com bandeira (Figura 12a), o perfil encontrado foi bastante semelhantes ao perfil encontrado na literatura (Figura 12d). O mesmo perfil também é observado em algumas amostras dos postos sem bandeira (Figura 12b), podendo indicar que essas amostras não sofreram nenhum tipo de adulteração. Já nas demais amostras de gasolina dos postos sem bandeira (Figura 12c), é possível verificar uma possível contaminação na faixa de 80 a 100 minutos onde são encontrados os compostos mais pesados (C-10 a C-12). São observados 5 picos representativos sendo eles 3 compostos aromáticos (2,3-diidro-1h-indeno; dimetil-etil-benzeno; naftaleno), 1 olefínico (undeceno) e 1 parafínico (metil-decano). Porém fica evidenciado que as substâncias que prevalecem nesta região são de natureza aromática.

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram estas regiões mais detalhadamente.

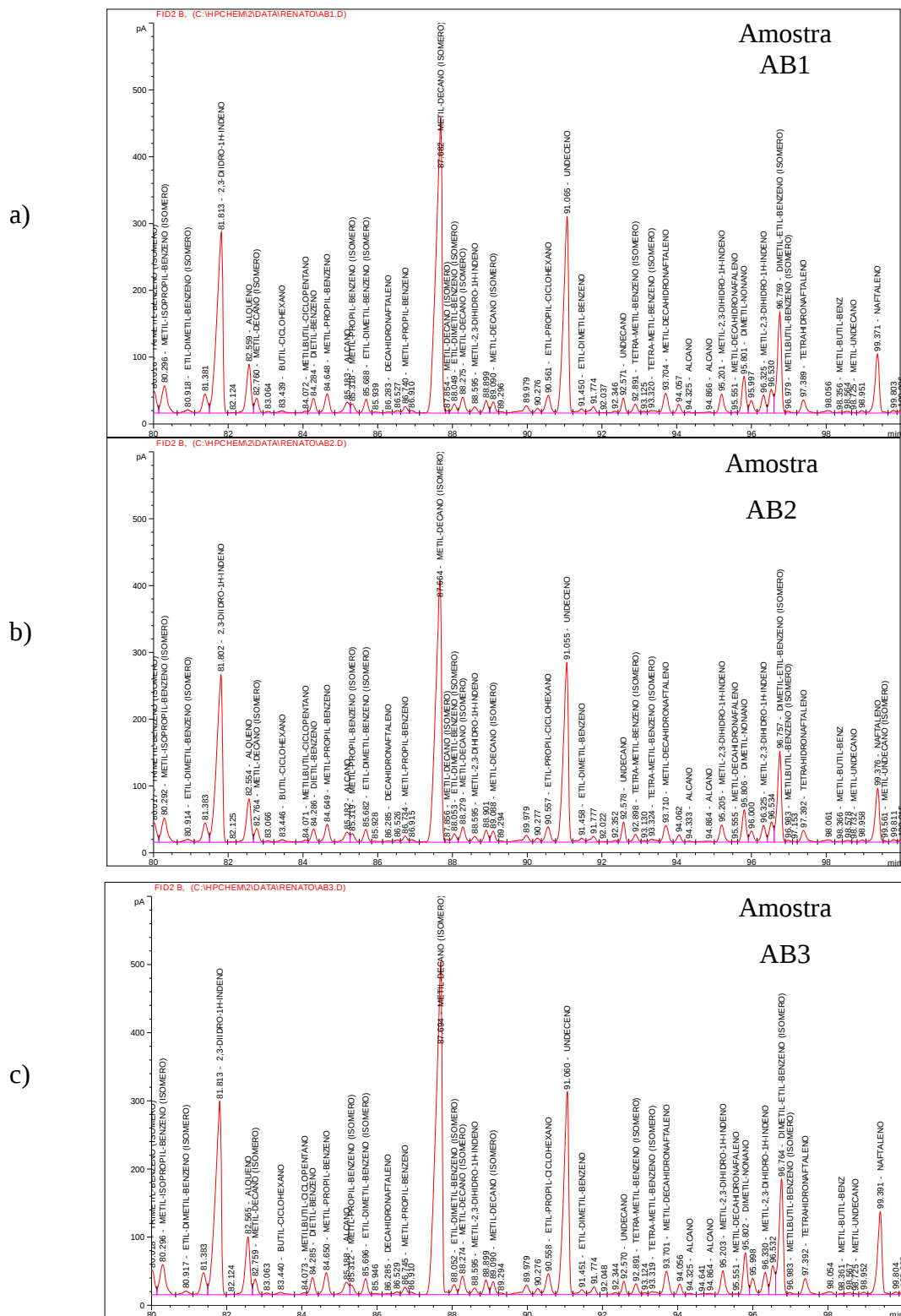
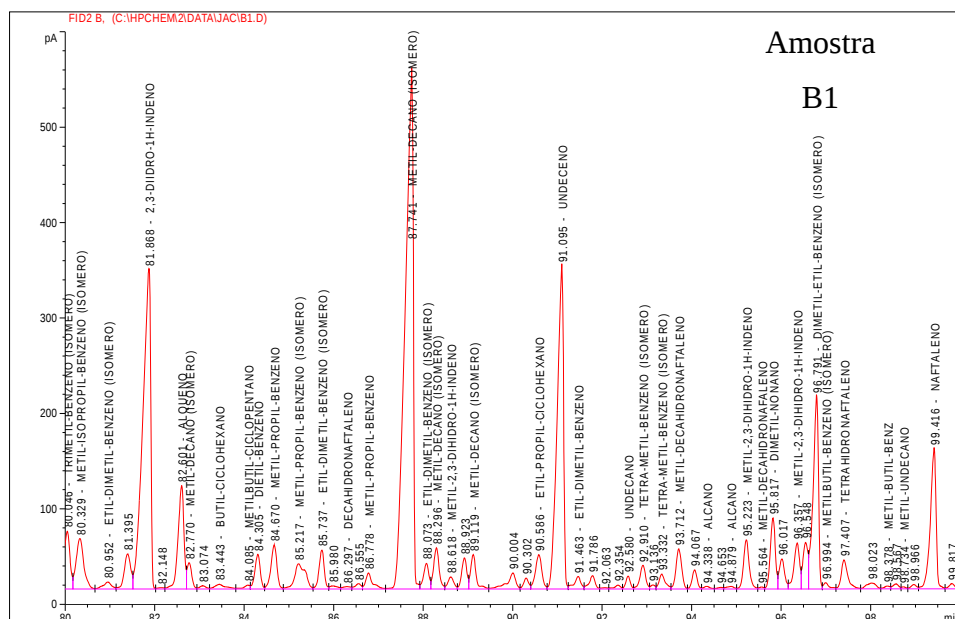
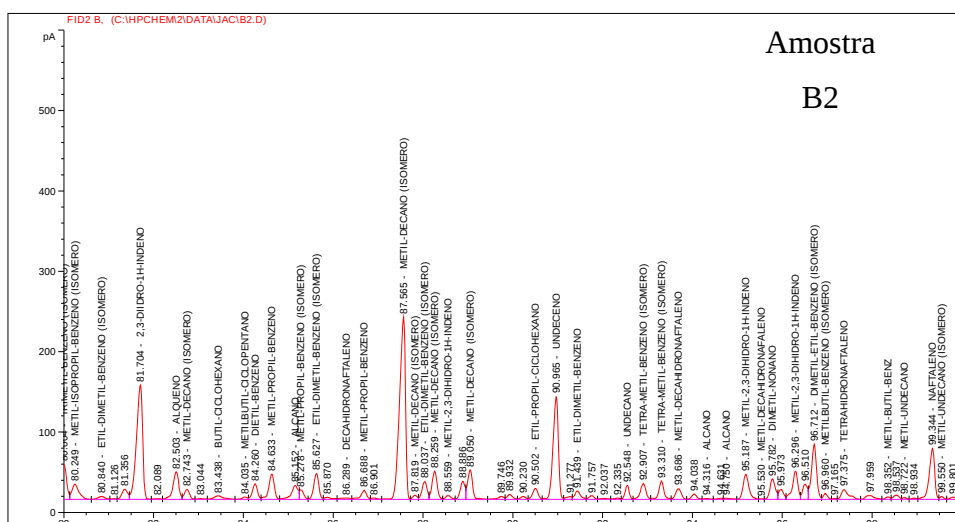


Figura 13 – Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra AB1 (a); AB2 (b) e AB3 (c)

a)



b)



c)

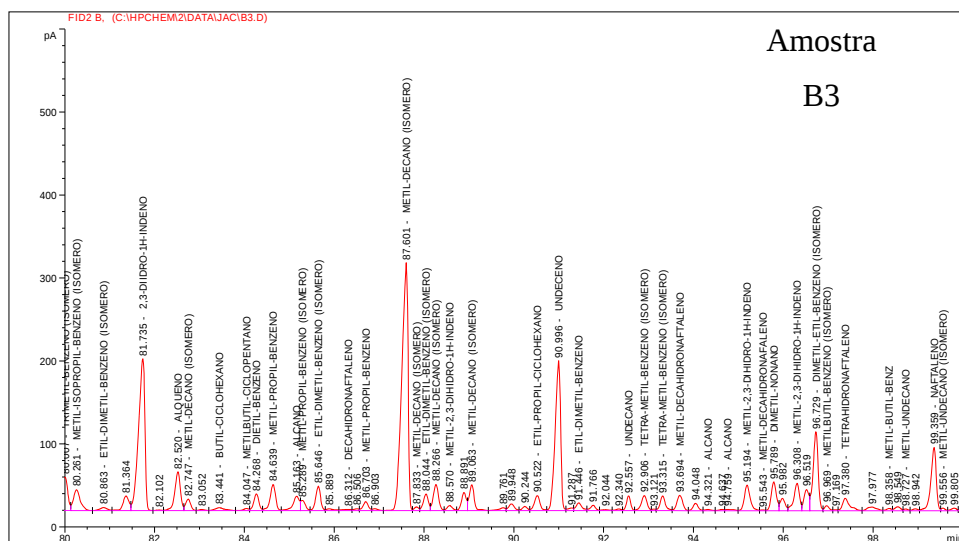
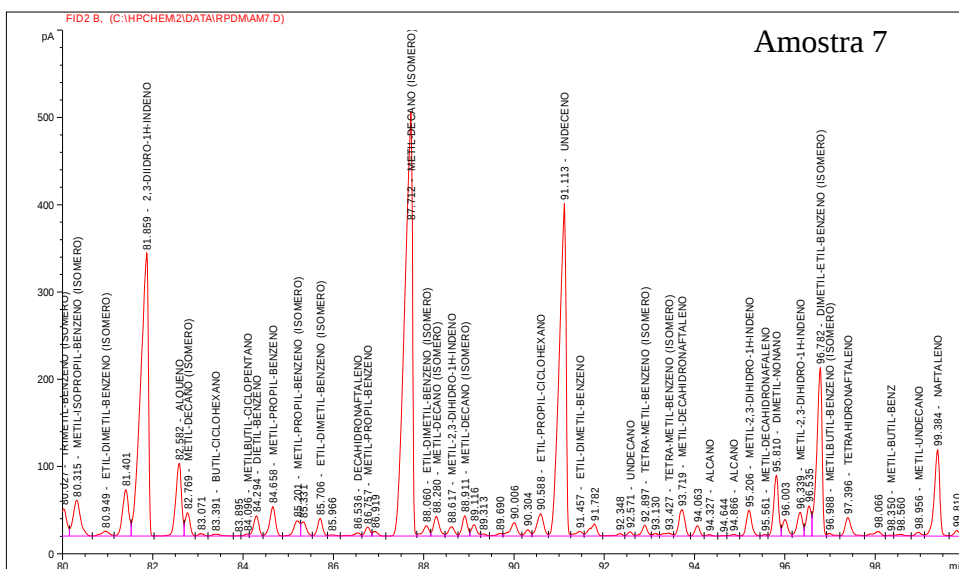
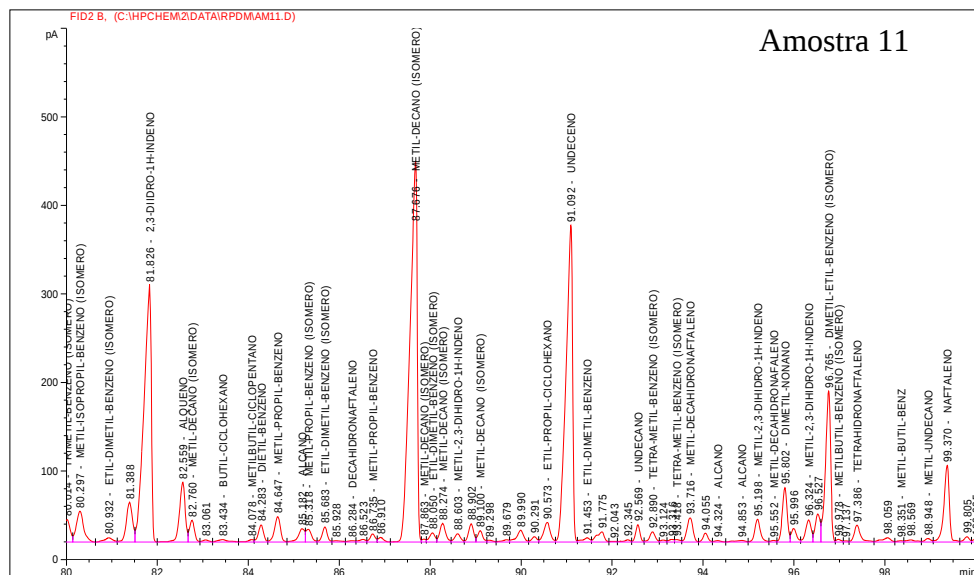


Figura 14 – Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra B1 (a); B2 (b) e B3 (c)

a)



b)



c)

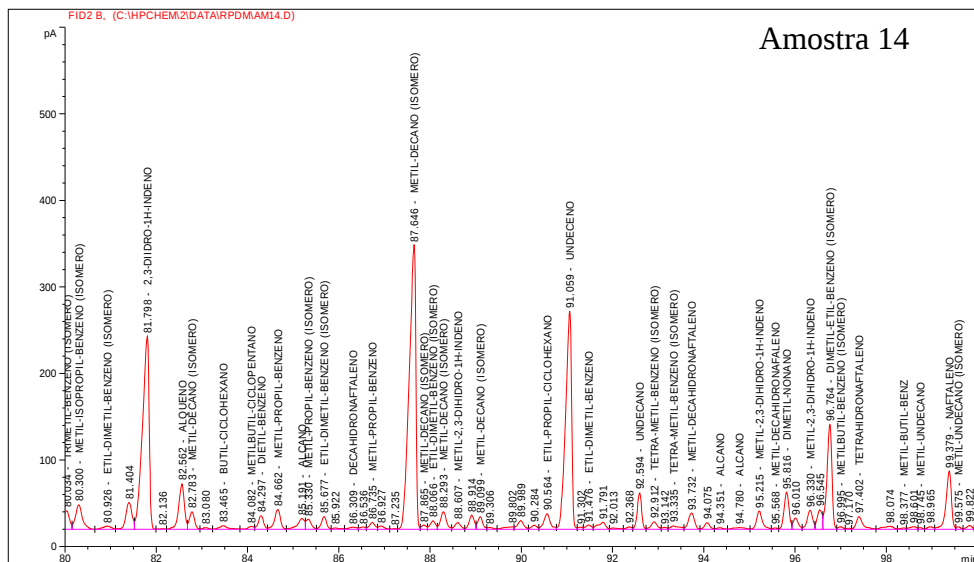


Figura 15 – Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra 7 (a); 11 (b) e 14 (c)

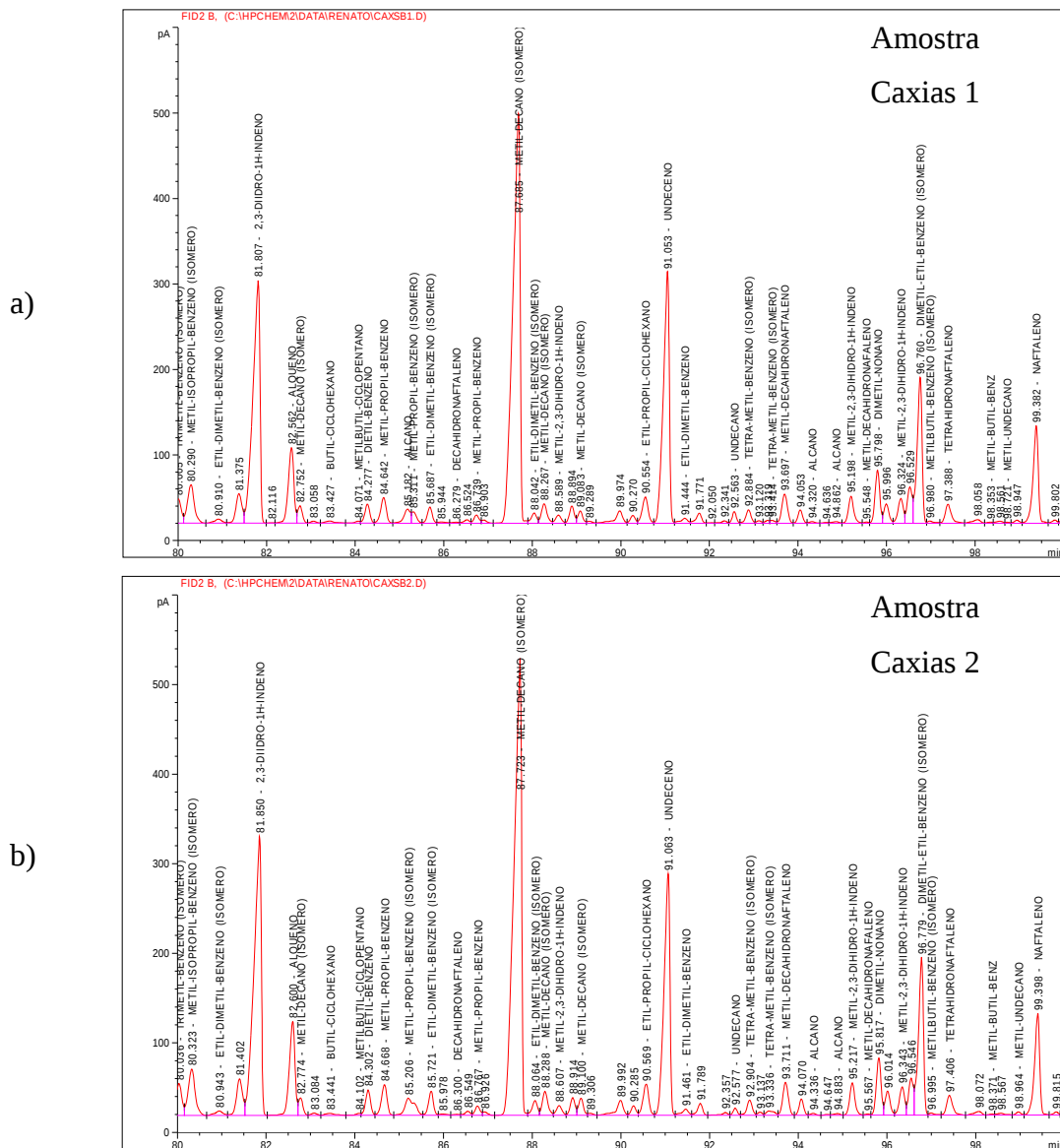


Figura 16 – Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma da amostra Caxias1 (a); Caxias2 (b)

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram os cromatogramas das amostras dos postos sem bandeira na Zona Norte; na Zona Oeste; Niterói e na Região da Baixada na faixa de 80 a 100 minutos. As amostras apresentaram um perfil cromatográfico muito semelhante. As substâncias presentes nas gasolinas são praticamente idênticas, diferenciando-se pela intensidade dos picos.

Em todos os cromatogramas é observado um aumento dos picos na faixa de 80 a 100 minutos, quando comparados ao perfil cromatográfico de uma amostra de um posto de gasolina com bandeira na mesma faixa Figura 17. Fica evidenciado que os 5 picos representativos e alguns

dos demais picos, sendo eles na sua grande maioria compostos aromáticos, estão em uma maior concentração apresentando áreas bem maiores, ficando claro, uma possível adulteração por solventes nestas gasolinas.

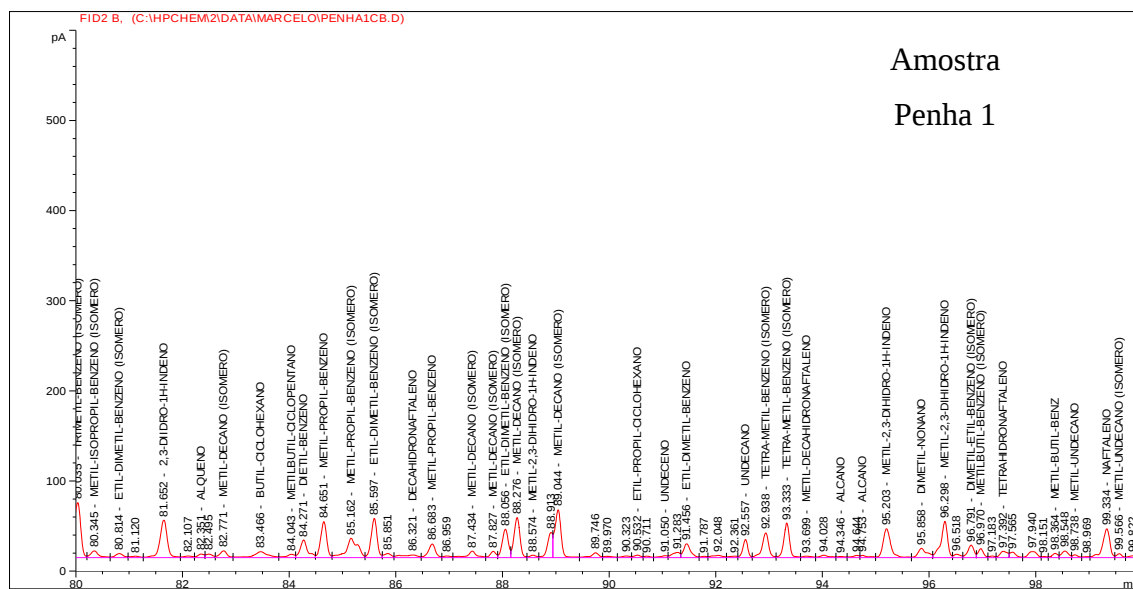


Figura 17 – Faixa de 80 a 100 minutos do cromatograma de uma amostra de um posto com bandeira (Penha 1)

3.1.2. Composição da gasolina C

A gasolina, objeto de estudo deste trabalho, possui uma composição complexa podendo apresentar em torno de 250 componentes diferentes. Como o processo de produção consiste em se fazer “*blends*” com gasolinas oriundas de vários processos de fabricação, de modo a se obter uma octanagem específica, se tem como consequência do processo de produção, uma gasolina final com composição bastante variável, dificultando a previsão de todos os componentes.

O trabalho de identificação dos componentes da gasolina se torna mais acessível quando ela é identificada e classificada por grupos componentes, sendo para tal aplicado em grande escala o uso de métodos de referência já comprovados, tais como: D 6733-01; 6730-01 e 6729-01.

Como o detector utilizado nas análises foi um detector por ionização de chama (FID), um determinado componente de uma amostra a ser analisada, ao sair da coluna, é ionizado no detector, gerando um sinal elétrico. A modulação deste sinal fornece uma curva gaussiana, sendo que a área desta curva é diretamente proporcional à concentração do componente na amostra.

A necessidade de curvas de calibrações de muitos padrões é suprida pelo fator de resposta existente para cada composto, que é uma espécie de fator de correção levando em consideração a resposta de cada um em relação ao detector de ionização de chama.

Para cada classe química existe um fator de resposta, ou seja, o sinal gerado por um composto aromático por exemplo, é diferente do sinal gerado por um composto oxigenado.

Como os componentes da amostra a ser analisada são basicamente hidrocarbonetos, tomou-se como base, sem incorrer em erro considerável, que todos os compostos possuem fator igual a 1. No caso do etanol, utilizou-se o fator de resposta definido pela norma ASTM D6733-01, definido em 2,3.

A partir da integração dos picos correspondentes aos principais grupos funcionais: parafínicos, olefínicos, naftênicos, aromáticos e etanol, foi avaliado a composição das gasolinas estudadas em percentagem volumétrica, calculados a partir da densidade dos compostos de interesse.

As gasolinas seguem um rígido processo de controle de qualidade, monitorado no Brasil pela agência Nacional de Petróleo (ANP), de acordo com a sua portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001, que determina as características que a gasolina deve apresentar para se comercializada, além dos limites máximos e mínimos de seus componentes.

Somente os teores de aromáticos e olefínicos são controlados pela ANP, sendo o teor de aromático especificado quanto a um máximo de 45 % volume e o de olefinas quanto a um máximo de 30 % volume. Os teores de parafínicos e naftênicos não são controlados e o teor de AEAC deverá estar em conformidade com a legislação em vigor.

A Figura 18 apresenta os resultados, calculados a partir da integração quantitativa dos picos correspondentes aos compostos parafínicos presentes em todas as amostras de gasolina.

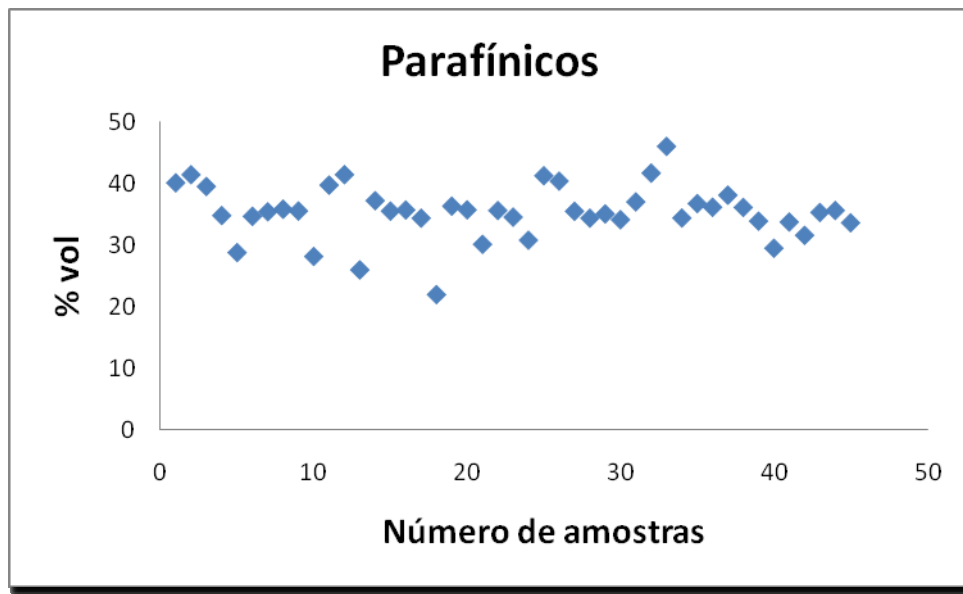


Figura 18 – Resultados do % vol de Parafínicos

Os resultados apresentaram uma média de 35%, porém é observado que existe uma grande dispersão nos resultados. Avaliando a média dos resultados de cada posto, é possível perceber que alguns resultados ficaram bem acima da média como os dos postos sem bandeira na Zona Norte, Região da Baixada e Niterói. O posto com bandeira na Zona Oeste e o posto sem bandeira na Região Serrana apresentaram os seus resultados um pouco abaixo da média.

A Figura 19 apresenta os resultados calculados a partir da integração quantitativa dos picos correspondentes aos compostos olefínicos presentes em todas as amostras de gasolina.

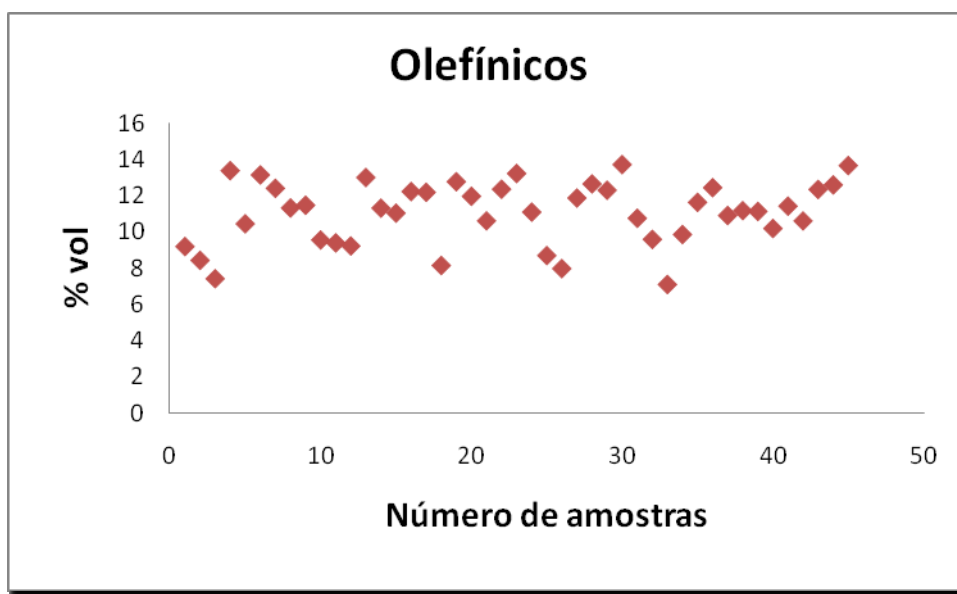


Figura 19 – Resultados do % vol de Olefínicos

Os teores de olefínicos são controlados pela ANP, sendo especificado quanto a um máximo de 30 % volume. Os resultados apresentaram uma média de 11%, porém é observado que existe uma grande dispersão nos resultados. Avaliando a média dos resultados de cada posto, é possível perceber que alguns resultados ficaram bem acima da média como os dos postos com bandeira na Região da Baixada e Região Serrana. Os postos sem bandeira em Niterói, Zona Oeste e na Zona Norte apresentaram os seus resultados abaixo da média. Porém todos os resultados encontrados estão de acordo com a especificação da ANP.

A Figura 20 apresenta os resultados calculados a partir da integração quantitativa dos picos correspondentes aos compostos aromáticos presentes em todas as amostras de gasolina.

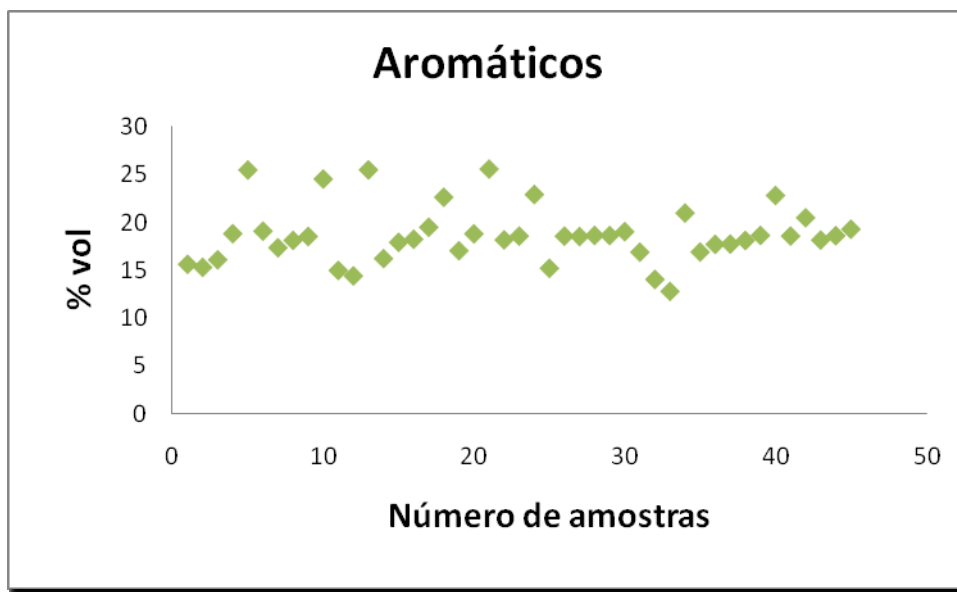


Figura 20 – Resultados do % vol de Aromáticos

Os teores de aromáticos são controlados pela ANP, sendo especificado quanto a um máximo de 45 % volume. Os resultados apresentaram uma média de 19%, porém é observado que existe uma grande dispersão nos resultados. Avaliando a média dos resultados de cada posto, é possível perceber que alguns resultados ficaram bem acima da média como os do posto com bandeira na Zona Norte e o posto sem bandeira na Região Serrana. Os postos sem bandeira da Zona Norte, Niterói e da Região da Baixada, apresentaram os seus resultados abaixo da média. Porém todos os resultados encontrados estão de acordo com a especificação da ANP.

A Figura 21 apresenta os resultados calculados a partir da integração quantitativa dos picos correspondentes aos compostos naftênicos presentes em todas as amostras de gasolina.

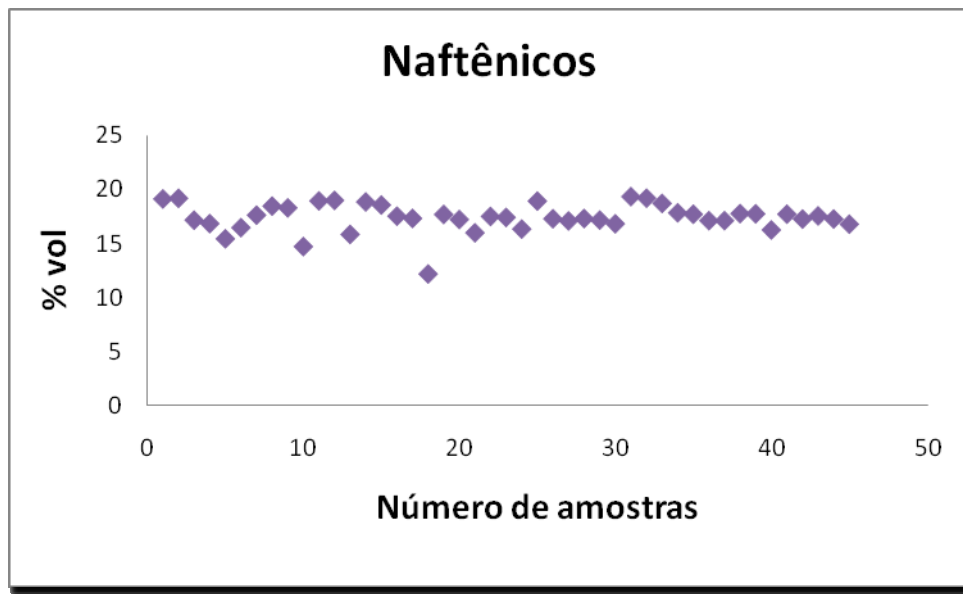


Figura 21 – Resultados do % vol de Naftênicos

Os resultados apresentaram uma média de 17%, porém é observado que não existe tanta dispersão nos resultados. Avaliando a média dos resultados de cada posto, é possível perceber que apenas um posto, posto com bandeira na Zona Oeste, apresentou um dos seus resultados abaixo da média.

A Figura 22 apresenta os resultados calculados a partir da integração quantitativa dos picos correspondentes ao etanol presentes em todas as amostras de gasolina.

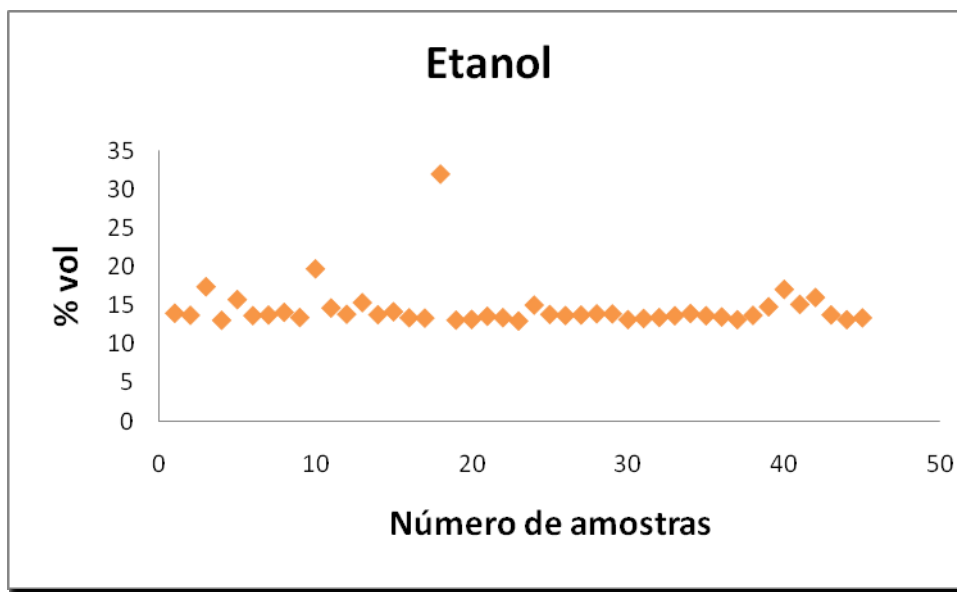


Figura 22 – Resultados do % vol de Etanol

O teor de AEAC deverá estar em conformidade com a legislação em vigor, atualmente esse valor é de 25 ± 1 % vol. Os resultados apresentaram uma média de 15%, porém é observado que não existe tanta dispersão nos resultados. Apenas o posto com bandeira da Zona Oeste apresentou um dos seus resultados bem acima da média.

Os valores encontrados para o etanol foram bastante diferente ao esperado que seria em torno de 25% vol. Isso pode ser devido ao fator de resposta usado para o etanol ter sido um fator de literatura o que provavelmente não correspondeu a resposta do equipamento empregado. A solução neste caso, seria determinar a correção deste fator através do preparo de soluções com concentrações variadas de etanol anidro com gasolina A, obtendo-se as áreas características de etanol para cada concentração, calculando-se o fator de correção e o coeficiente de correlação entre a concentração de etanol versus a área do cromatograma. Porém não foi possível essa determinação devido ao método usado pela Refinaria de Manguinhos não contemplar a presença do etanol.

Outra possível causa seria o fato do fator de resposta usado para os hidrocarbonetos ser 1 o que possivelmente pode também não ter correspondido a resposta do equipamento. Neste caso, a solução seria determinar os fatores de correção para os hidrocarbonetos usando padrões de

referência. Porém também não foi possível essa determinação, devido a indisponibilidade dos padrões.

Pela avaliação feita acima nos resultados encontrados para cada compostos é possível dizer, que como não temos um padrão da ANP para parafínicos e naftênicos, não se sabe se os valores encontrados são considerados bons ou ruins, porém, fica evidenciado que os resultados ficaram relativamente próximos aos valores encontrados na literatura (FERREIRA, 2004; CARVALHO et al., 2007; GUIMARÃES, 2003) segundo os dados da Tabela 10.

Tabela 10 – Faixa dos teores de PONA em gasolina comercial

COMPOSTO	PARÂMETRO	GASOLINA COMERCIAL
Parafínicos	Máximo % (v/v)	34
	Mínimo % (v/v)	25
Olefínicos	Máximo % (v/v)	22
	Mínimo % (v/v)	15
Aromáticos	Máximo % (v/v)	20
	Mínimo % (v/v)	11
Naftênicos	Máximo % (v/v)	14
	Mínimo % (v/v)	8
Etanol	Máximo % (v/v)	27
	Mínimo % (v/v)	24

Tabela adaptada (FERREIRA, 2004)

Essa discrepância nos resultados pode ter sido devido a quatro fatores distintos: comparação com resultados de literatura obtidos de métodos analíticos diferentes; picos não identificados no cromatograma durante análise das gasolinas, os quais podem ter influenciado no resultado final das amostras de gasolinas. Sendo, então, neste caso necessário uma análise por espectrometria de massas para identificação desses picos; o fato do fator de resposta usado para os hidrocarbonetos ter sido 1 o que possivelmente pode não ter correspondido a resposta do equipamento. Neste caso, a solução seria determinar os fatores de correção para os hidrocarbonetos usando padrões de referência, e por último, devido ao fator de resposta usado para o etanol ser um fator de literatura no qual também, pode não ter correspondido a resposta do equipamento. Com isso o percentual dos demais compostos (PONA) podem ter tido os seus valores comprometidos no resultado final.

3.1.3. Avaliação das regiões para os teores de aromáticos e olefínicos

Devido somente os compostos aromáticos e olefínicos serem monitorados pela ANP, foi feito uma avaliação dos teores encontrados destes compostos para as regiões estudadas.

A Figura 23 apresenta a composição da gasolina proveniente dos postos com bandeira. Como pode ser observado, os teores mais altos de aromáticos encontrados foram nos postos com bandeira da Zona Norte e na Região Serrana para os olefínicos, porém todos os resultados estão dentro o limite especificado.

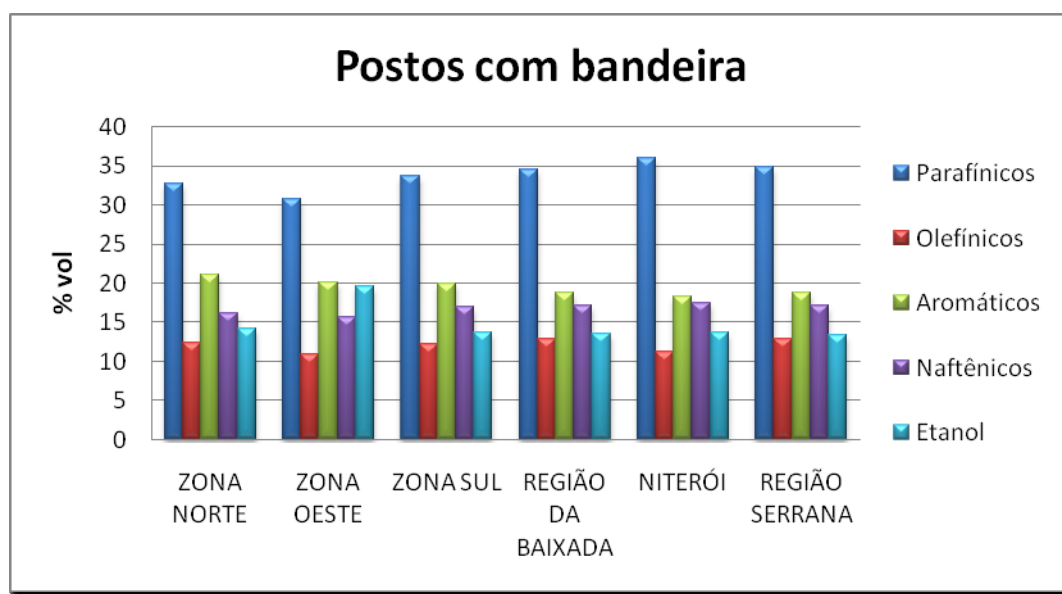


Figura 23 – Resultados das médias dos postos com bandeira de todas as regiões

Os postos sem bandeira também apresentaram os resultados dentro do limite especificado, sendo os maiores percentuais de aromáticos encontrados na Região Serrana e o de olefínicos na Zona Sul (Figura 24).

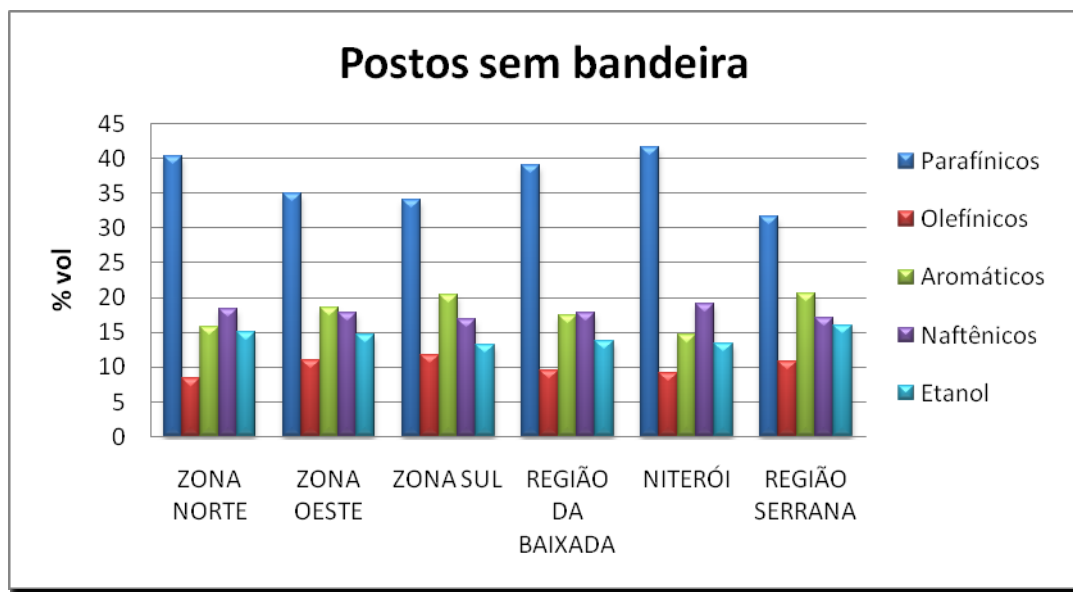


Figura 24 – Resultados das médias dos postos sem bandeira de todas as regiões

3.1.4. Relação aromáticos/olefínicos

Segundo trabalhos na literatura, Oliveira et al. (2004) estudou que amostras de gasolina do tipo C que apresentam a relação entre a porcentagem de aromáticos e a porcentagem de olefinas 2,0 ou maior é proveniente de adulteração.

O gráfico da Figura 25 é observado que algumas amostras apresentaram essa relação acima de 2,0 indicando uma possível adulteração, porém esses dados não foram muitos conclusivos quando comparados com o perfil cromatográfico da região observada de 80 a 100 minutos. Isso é devido aos demais aromáticos e olefínicos presente nas amostras estudadas estarem distribuídos ao longo de todo o cromatograma em outras regiões.

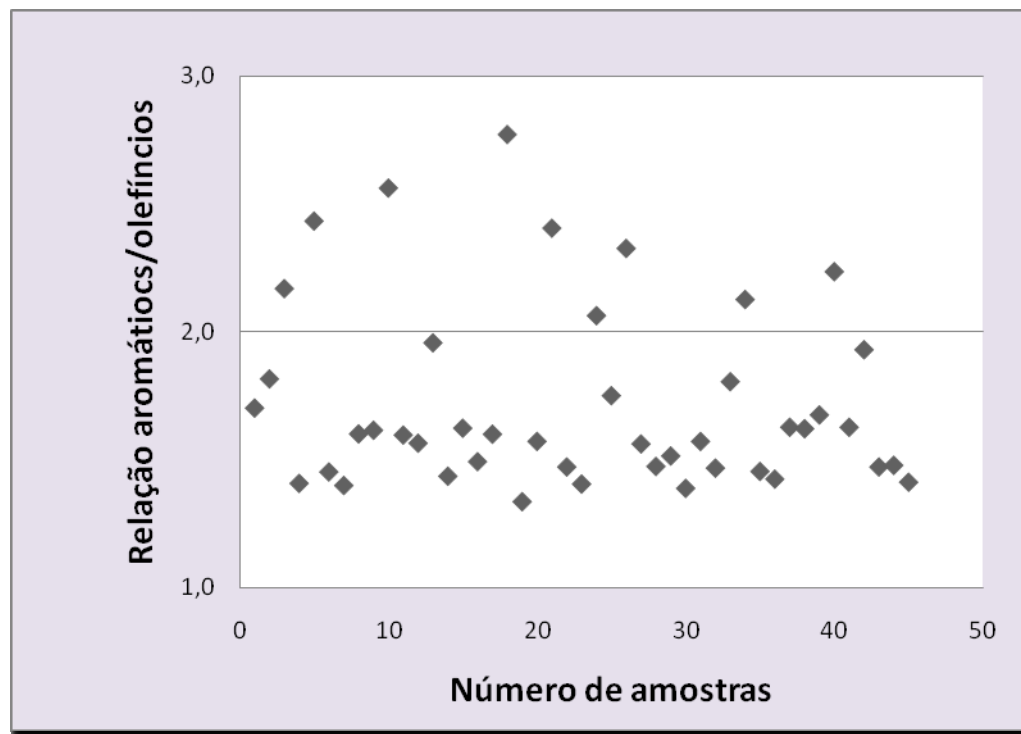


Figura 25 – Relação entre aromáticos e olefinas das 45 amostras de gasolina

3.1.5. Comparação entre os postos

Fazendo uma comparação entre os postos com bandeira e sem bandeira monitorados, de acordo com a Figura 26, na média total os postos sem bandeira apresentaram maiores teores de parafínicos e naftênicos, já os postos com bandeira apresentaram os maiores teores de olefínicos, aromáticos e etanol. Pelos resultados observa-se que os valores encontrados foram relativamente próximos.

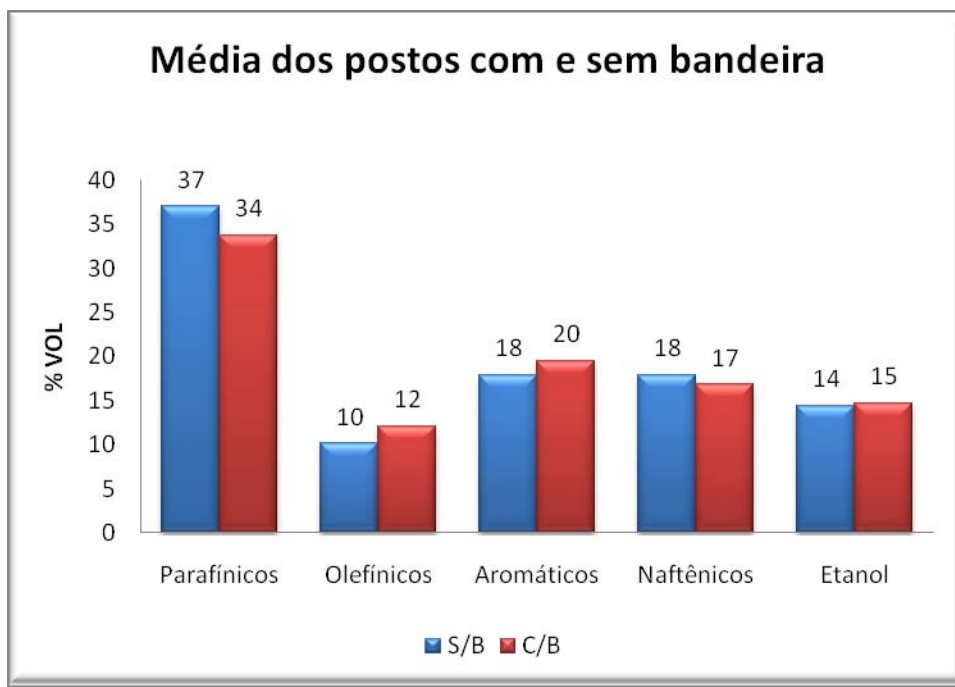


Figura 26 – Média total do postos sem e com bandeira

3.2. Análise de compostos monoaromáticos da gasolina por infravermelho

A gasolina automotiva consiste na mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo, entre eles podemos destacar os hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos que são responsáveis por manter a octanagem elevada da gasolina. Sua composição depende da sua utilização, origem e dos processos de refino do petróleo. A gasolina que sai da refinaria apresenta constituição balanceada para atender as especificações de comercialização.

Os hidrocarbonetos aromáticos, em particular benzeno, tolueno e os isômeros do xileno (BTX) constituem um grupo de substâncias presentes na gasolina. Os maiores problemas de contaminação pela gasolina são atribuídos a esses hidrocarbonetos monoaromáticos, que são poderosos depressores do sistema nervoso central. O benzeno é considerado carcinogênico humano por diversas organizações, tais como International Agency of Research of the Cancer (IARC, 1999) e a Environmental Protection Agency (EPA).

Os compostos monoaromáticos BTXs foram analisados por um analisador portátil que funciona pela técnica do infravermelho, neste equipamento a amostra confinada numa câmara, é submetida à irradiação de certa quantidade de energia na região do infravermelho. As radiações infravermelhas fazem os átomos vibrarem em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações absorvem energia na faixa do infravermelho em certas regiões do espectro. Através de comparação dos valores de energia, pode-se identificar a molécula. O aparelho está equipado com filtros que selecionam regiões específicas de interesse, o que torna possível a identificação e quantificação dos principais componentes.

A calibração do equipamento é realizada de fábrica e periodicamente o técnico representante do equipamento faz a checagem com padrões certificados.

Para aumentar o grau de confiança da calibração de fábrica, foram avaliados pelo Laboratório da Transpetro 30 amostras previamente certificadas de várias refinarias da Petrobras. Para o tratamento dos dados destas amostras, um software de calibração do GS 1000 foi usado. Todas as propriedades calibradas foram enviadas para o equipamento.

3.2.1. Resultados das análises do infravermelho

As mesmas amostras de gasolina foram analisadas por infravermelho para o monitoramento do BTX.

Como o benzeno e o tolueno não têm uma boa resolução na coluna que foi usada para a análise por cromatografia se fez necessário fazer essa análise pelo infravermelho. Nesta coluna é observado que o benzeno coeluiu com o 1-metilciclopenteno e o tolueno com o 2,3,3-trimetilpentano (ASTM D-6733, 2004).

As Figuras 27 a 29 apresentam os resultados das análises de gasolina em percentagem volumétrica. Todos os resultados obtidos serão apresentados no Apêndice F.

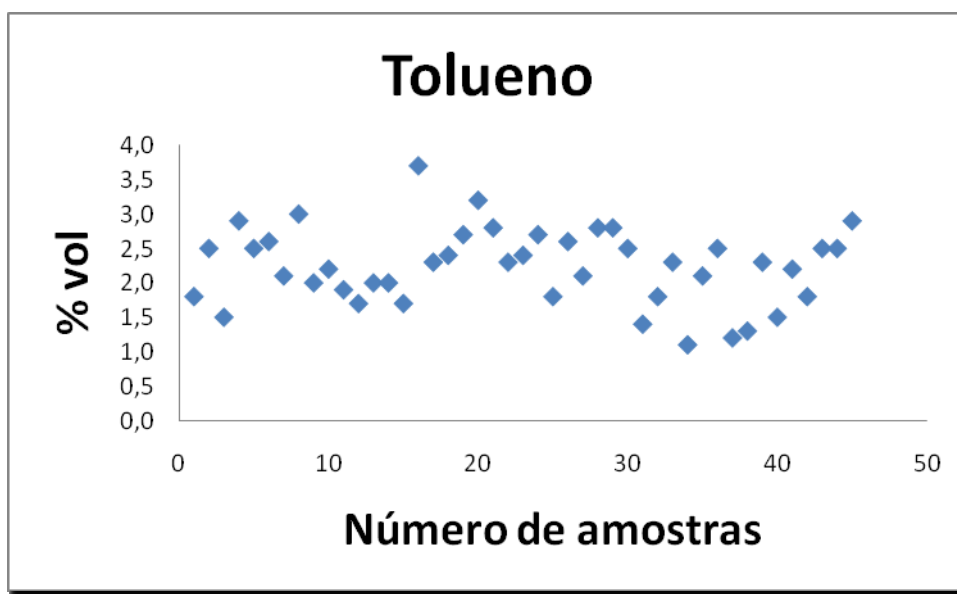


Figura 27 – Resultados do % vol de Tolueno

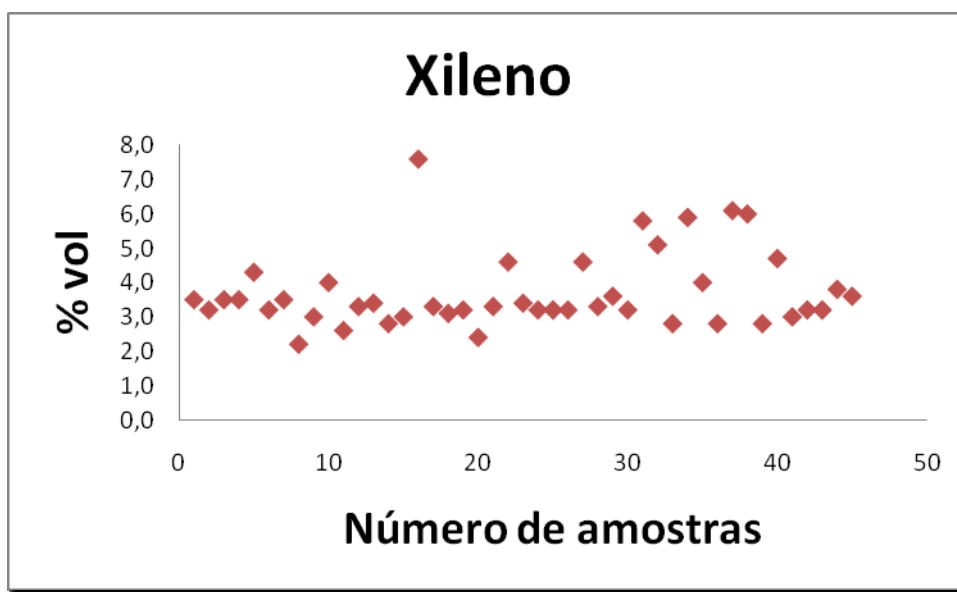


Figura 28 – Resultados do % vol de Xileno

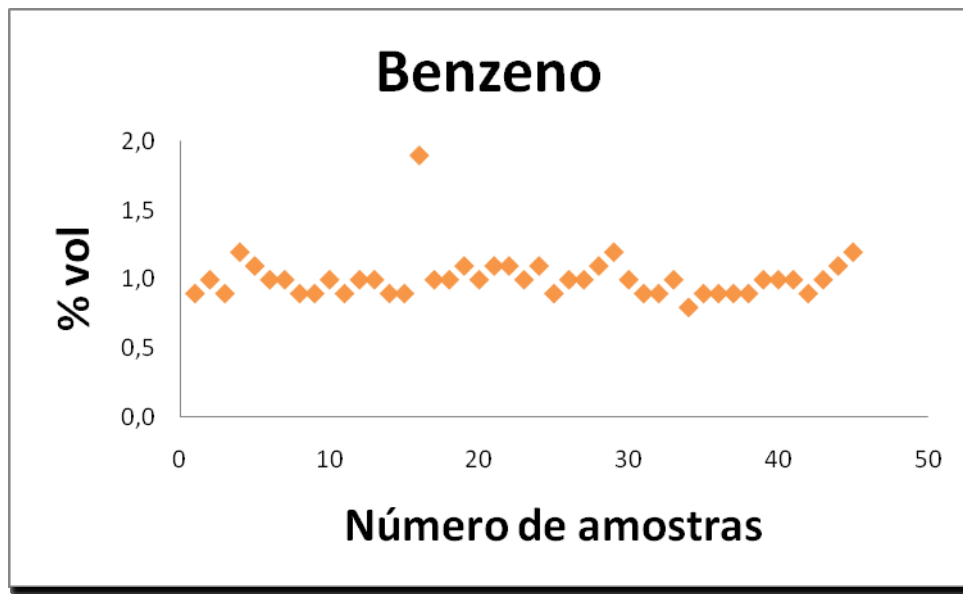


Figura 29 – Resultados do % vol de Benzeno

Em relação ao teor de benzeno a portaria nº 309 especifica 1% em volume para a gasolina tipo C, o teor de tolueno e xileno não são especificados pela portaria, mas se for encontrado um valor alto, deve-se ficar atento.

Os resultados das análises mostraram que dos 15 postos monitorados 4 postos apresentaram um teor de benzeno acima do especificado, sendo os 4 postos com bandeira da Zona Norte, Zona Oeste, Região da Baixada e Região Serrana, exigindo assim um nível de ação, principalmente nos postos com bandeira, para evitar a exposição dos trabalhadores nestes postos de gasolina.

Na Figura 30 é observado que nos postos com bandeira das 6 regiões monitoradas, apenas a região da Zona Sul e de Niterói apresentaram em todas as amostras, um teor de benzeno abaixo do especificado, todas as outras regiões ao menos em uma das amostras o teor encontrado ficou acima do limite estipulado pela norma.

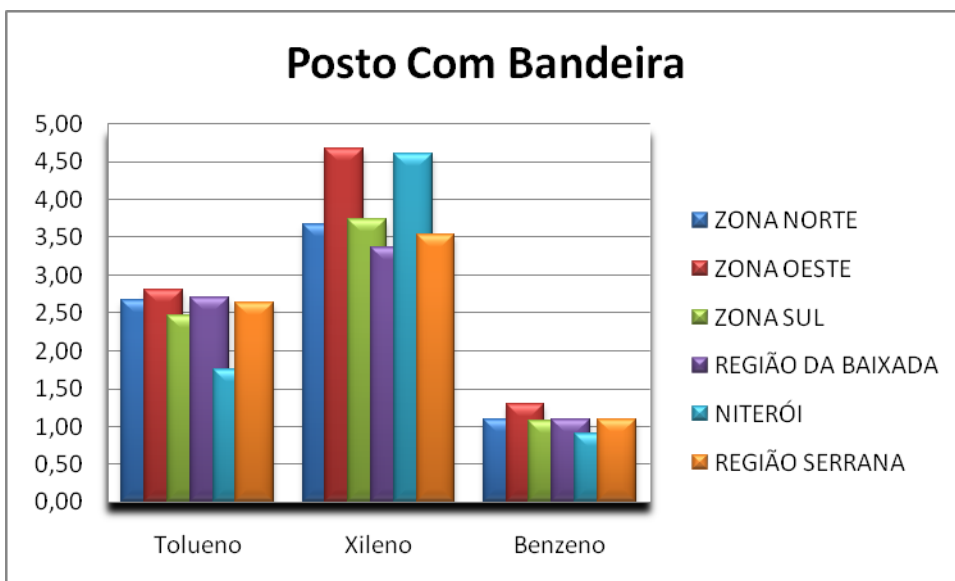


Figura 30 - Resultados por região posto com bandeira

Para os postos sem bandeira a Figura 31 mostra que todas as regiões monitoradas estão dentro da norma.

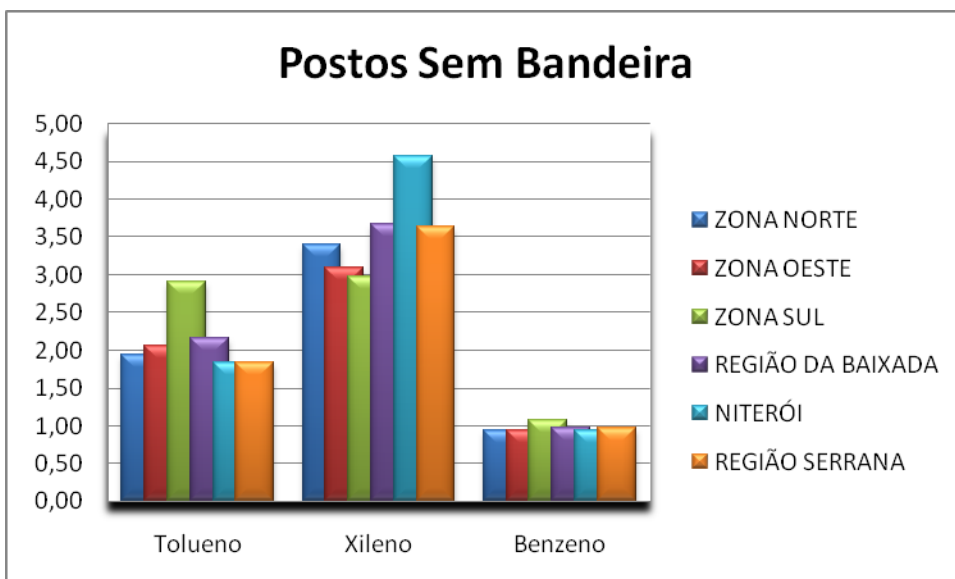


Figura 31 - Resultados por região posto sem bandeira

Os teores de Tolueno e Xileno não são controlados pela ANP, os valores encontrados foram bem próximos aos teores encontrados na literatura. A Tabela 11 apresenta os teores de

tolueno e xileno encontrados em uma amostra de gasolina C de um posto do Piauí (OLIVEIRA et al., 2009).

Tabela 11 – Valores máximos e mínimos encontrados na gasolina comercial

Composto	Gasolina comercial
Tolueno	2,96 (Máximo %, v/v)
	1,59 (Mínimo %, v/v)
Xilenos	6,06 (Máximo %, v/v)
	2,77 (Mínimo %, v/v)

Tabela adaptada (OLIVEIRA et al., 2009)

3.2.2. Comparação entre os postos

As análises revelaram que a média total dos teores de tolueno, xileno e benzeno para as amostras de gasolina de posto sem bandeira foram respectivamente de: 2,1 % Vol, 3,4 % Vol e 1,0 % Vol. Já para as amostras de gasolina de postos com bandeira a média foi de 2,4 % Vol para o tolueno, 4,0 % Vol para o xileno e 1,1 % Vol para o benzeno (Figura 32). Pelos resultados observa-se que os valores encontrados foram relativamente próximos.

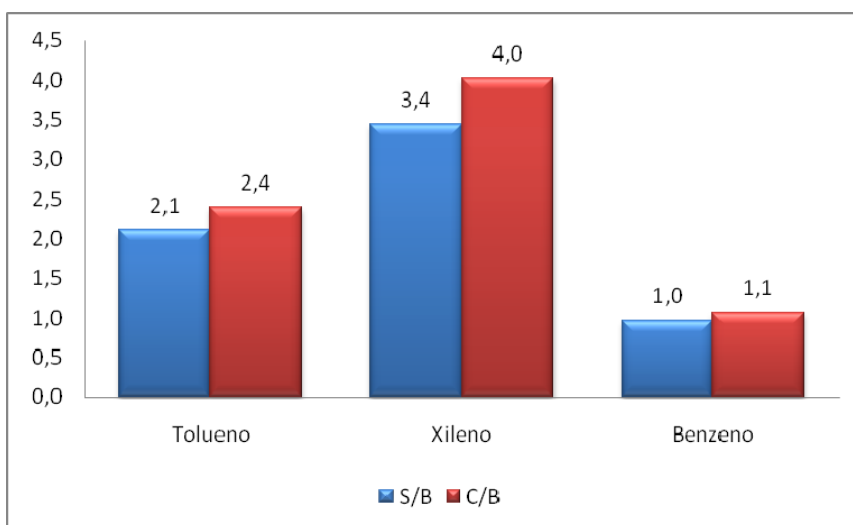


Figura 32 – Média total dos postos sem e com bandeira

4. CONCLUSÃO

Das 45 amostras de gasolinas comerciais analisadas, 24 pertenciam a postos de bandeira branca, ou seja, aqueles que não ostentam a marca de qualquer empresa e, portanto, podem adquirir seu combustível de qualquer distribuidora, as demais foram de postos com bandeira.

As gasolinas mais divergentes em termos de perfil cromatográfico pertencem aos postos de bandeira branca. Quanto às análises de infravermelho, é observado que os resultados foram bastante próximos nos dois tipos de postos estudados. Porém vale ressaltar que apesar dos resultados de benzeno terem atendido a especificação da portaria ANP nº 309 a concentração de benzeno foi relativamente alta e bem próxima a 1%, indicando um nível de ação por parte da ANP principalmente pela ação tóxica do benzeno. Quanto a concentração de olefínicos e aromáticos, que também são especificados pela mesma portaria, todos os resultados encontrados foram abaixo do limite especificado. Sugere-se que esses limites sejam revisados no sentido de diminuí-los. Com a diminuição da concentração de olefinas, aromáticos e benzeno a quantidade de poluentes emitidos iriam diminuir, propiciando condições de combustão mais completa e eficiente, o que otimizaria o aproveitamento energético do combustível reduzindo o seu consumo por quilômetro quadrado. Contudo sabe-se que seria preciso um investimento por parte das refinarias e do governo em estudos nesse sentido onde seria necessário o desenvolvimento de novas formulações, modificações nas condições operacionais de alguns processos para ajuste das propriedades das frações.

Para um próximo trabalho, fica a sugestão de se fazer um estudo mais detalhado das possíveis contaminações por postos de gasolina de bandeira branca usando a técnica de cromatografia gasosa e a determinação dos fatores de respostas tanto para o etanol quanto para os hidrocarbonetos usando padrões de referência.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP (BRASIL). **Portaria nº309, de 27.12.2001.** Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em janeiro de 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public health statement for benzene.** Atlanta: ATSDR; 1997. [citado em 27 set 2005]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs3.html>.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **ToxFAQs for xylene.** Atlanta: ATSDR; 1996. [citado em 14 out 2005]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts71.html>.

ALCÂNTARA, H. R.; BRASIL, A.O.M. **Toxicologia Geral.** Organização Andrei Editora, São Paulo: 1974. 450p.

ASTM D-6729-01, Standard Test Method for Determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography, 2004

ASTM D-6730-01, Determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary (with Precolumn) High Resolution Gas Chromatography, 2004

ASTM D-6733-01, Determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography, 2004

BR DISTRIBUIDORA, Petrobras distribuidora S.A., Disponível em:<[http:// www.br.com.br](http://www.br.com.br)>. Acesso em 02/02/2009

CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS E. **Petróleo e Derivados.** Rio de Janeiro: Editora Técnica,1989. 258 p.

CARDOSO, A. O. **Fundamentos de cromatografia em fase gasosa aplicada a processos petroquímicos.** Rio de Janeiro: Apostila aplicada na Rio Polímeros, 2007

CARVALHO, F. I. M. *et al.* Caracterização físico-química e cromatográfica da gasolina comum tipo A no estado do Pará. In: ABQ-Associação Brasileira de Química, 2007. Natal – RN.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, n. 41, p.133-138, jul./dez. 1998.

CRUZ, M. J. F.; CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003, Rio de Janeiro, RJ.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. **Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira**. Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobras, jul./dez. 2003. 46 (3/4): p. 256-269.

FERREIRA, M. A. G. **Uso de análise multivariada para determinar a composição de gasolina a partir da espectroscopia FT-Raman e cromatografia gasosa**. 2004. 131f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Departamento de Química do Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GUIMARÃES, A. P. *et al.* Utilização da técnica de CG/EM para caracterização de gasolinas. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE – FEEMA. Relatório anual de qualidade do ar. Disponível em: <http://www.feema.rj.gov.br/Relatorio_2007.pdf>. Acesso em 31/05/2009

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE – FEEMA. Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da região metropolitana do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/qualidade-ar>>. Acesso em 31/05/2009

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Toluene. In: Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide, part 2. Lyon: IARC; 1999. p.829-864. [citado em 14 out 2005]. Disponível em: <http://www.cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol71/030-toluene.html>.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Environmental health criteria 150 - Benzene. Geneva: IPCS; 1993.

KLAASSEN CD, editor. Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. 5 ed. New York: McGraw-Hill; 1996.

LEINZ, V.; AMARAL, S.E. **Geologia geral**. São Paulo: Ed. Nacional, 512 p. 1966.

MACHADO, M. C. S. *et al.* **Impacto do uso de combustíveis oxigenados na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro**. In: RIO OIL & GÁS EXPO END CONFERENCE, 26800., 2000. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005. 228 p.

MARTINS, E. M. *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, n. 67, p. 2096-2103, 2007.

MELQUIADES, R. A. *et al.* Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por *headspace* e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. **Ciências exatas e tecnológicas**, Londrina, v. 27, n.2, p. 113-120, jul./dez. 2006

MILLER, G. T. **Ciência ambiental**. 11. ed. São Paulo: Thomson Learnig, 2007. 501 p.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 6 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972. 1394 p.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Avaliação da qualidade das gasolinas brasileiras através da relação aromáticos/olefinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2004. Salvador. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2004. p. 1-6.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. **Química Nova**, V. 32, No. 1, p.56-60, 2009.

PATNAIK P. Guia geral: propriedades nocivas das substâncias químicas. Belo Horizonte (MG): Ergo; 2002. 2v.

SANDRES, G. C.; MAINIER, F. B. Uma visão crítica das contaminações ambientais provocadas por vazamentos em postos de gasolina. In: XVIII Semana Acadêmica de Química da UFF, 2004, Niterói. Anais da XVIII Semana Acadêmica de Química da UFF, 2004.

SILVA, E. F. **Gestão ambiental dos postos revendedores de combustível no estado do Rio de Janeiro: uma avaliação crítica na visão ocupacional e ambiental da presença do benzeno na gasolina automotiva.** 2004. 97f. Dissertação (Mestrado profissional em sistema de gestão) – Universidade Federal Fluminense. Niterói, R.J.

SOM, D. *et al.* Studies on commuters' exposure to BTEX in passenger cars in Kolkata, Índia. **Science of the Total Environment**, n. 372, p. 426-432, 2007

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos.** 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por btxs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p.441-446, 2004

THOMAS, J. E. **Fundamentos da engenharia do petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

WALLACE L. Environmental exposure to benzene: an update. *Environ Health Perspect.* 1996 Dec;104 Suppl 6:1129-36 1996.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros.** Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobras, jan./mar.2002. 45(1): p. 21-25.

APÊNDICE A - Tabela de calibração dos hidrocarbonetos presentes na gasolina pelo software *Chemstation*[®] (Grupo 1 – parafínicos; Grupo 2 – olefínicos; Grupo 3 – naftênicos; Grupo 4 – aromáticos; Grupo 5 – etanol).

Pico nº	TR	Composto	Grupo
1	4.752	n-propano	1
2	5.120	isobutano	1
3	5.334	2-butenos	2
4	5.435	n-butano	1
5	5.544	2-metil-propeno	2
6	5.596	neopentano	1
7	5.724	1-butenos	2
8	6.100	etanol	5
9	6.233	3-metil-butano	1
10	6.591	2-metil-butano	1
11	6.916	1-penteno	2
12	7.086	2-penteno	2
13	7.214	n-pentano	1
14	7.347	2-metil-1,3-butadieno	2
15	7.418	dimetil-ciclopropano (isomero)	3
16	7.659	dimetil-ciclopropano (isomero)	3
17	7.815	dimetil-ciclopropano (isomero)	3
18	7.893	1,3-pentadieno	2
19	8.311	1,3-ciclo-pentadieno	2
20	8.398	2,2-dimetil-butano	1
21	9.120	ciclopenteno	2
22	9.236	4-metil-1-penteno	2
23	9.340	3-metil-1-penteno	2
24	9.645	ciclopentano	3
25	9.718	2,3-dimetil-butano	1
26	9.917	3- metil-pentano	1
27	10.722	2- metil-pentano	1
28	10.970	1-hexeno	2
29	11.870	n-hexano	1
30	11.900	3-hexeno	2
31	12.159	2-hexeno (isomero)	2
32	12.330	trimetil-ciclopropano	3
33	12.462	metil-ciclopenteno (isomero)	2
34	12.569	alqueno	2
35	12.700	metil-ciclopenteno (isomero)	2
36	12.800	2-hexeno (isomero)	2
37	13.383	3-metil-2-penteno	2
38	13.765	2,2-dimetilpentano	1
39	13.910	1-metil-ciclopentano	3
40	14.269	2,4-dimetil-pentano	1
41	14.448	2,3-dimetil-1,3-butadieno	2
42	14.500	metil-ciclopentadieno (isomero)	2
43	14.700	1,3-hexadieno	2
44	15.001	2,2,3-trimetil-butano	1
45	15.475	metil-ciclopentadieno (isomero)	2

46	16.064	metileno-ciclopentano	3
47	16.177	benzeno	4
48	16.360	3-metil-1-hexeno	2
49	16.854	3,3-dimetil-pentano	1
50	17.000	5-metil-1-hexeno	2
51	17.264	ciclohexano	3
52	17.541	2-metil-3-hexeno	2
53	17.900	4-metil-1-hexeno	2
54	18.350	4-metil-2-hexeno	2
55	18.554	2- metil-hexano	1
56	18.600	2,3-dimetil-pentano	1
57	19.094	1,1-dimetil-ciclopentano	3
58	19.261	ciclohexeno	2
59	19.745	3 -metil-hexano	1
60	20.612	dimetil-ciclopentano (isomero)	3
61	20.917	dimetil-ciclopentano (isomero)	3
62	21.269	2,4-dimetil-penteno	2
63	21.336	dimetil-ciclopentano	3
64	21.701	1-hepteno	2
65	22.732	3-metil-3-hexeno	2
66	23.348	2,4-dimetil-1,4-pentadieno	2
67	23.600	n-heptano	1
68	24.400	2-hepteno	2
69	25.399	dimetil-ciclopenteno (isomero)	2
70	26.000	2-hepteno (isomero)	2
71	26.816	3-etil-ciclopenteno	2
72	27.262	1-metil-ciclohexano	3
73	28.081	dimetil-ciclopentano (isomero)	3
74	29.925	etil-ciclopentano	3
75	30.300	dimetil-hexano (isomero)	1
76	30.798	dimetil-hexano (isomero)	1
77	32.006	dimetil-hexano	1
78	32.400	trimetil-ciclopentano (isomero)	3
79	33.859	dimetil-hexano (isomero)	1
80	34.900	trimetil-ciclopentano (isomero)	3
81	35.571	tolueno	4
82	36.800	alcano	1
83	38.127	dimetil-hexano	1
84	38.771	1-metil-ciclohexeno	2
85	40.346	2-metil-heptano	1
86	40.800	4-metil-heptano	1
87	42.176	cicloalcano	3
88	42.519	dimetil-ciclohexano (isomero)	3
89	42.800	3-metil-heptano	1
90	43.100	dimetil-ciclohexano (isomero)	3
91	44.612	dimetil-ciclohexano (isomero)	3
92	46.028	etil-metil-ciclopentano (isomero)	3
93	46.300	cicloalcano	3
94	46.613	metil-etil-ciclopentano (isomero)	3
95	46.800	1-octeno	2
96	47.476	dimetil-ciclohexano (isomero)	3
97	48.754	etil-metil-ciclopenteno (isomero)	2

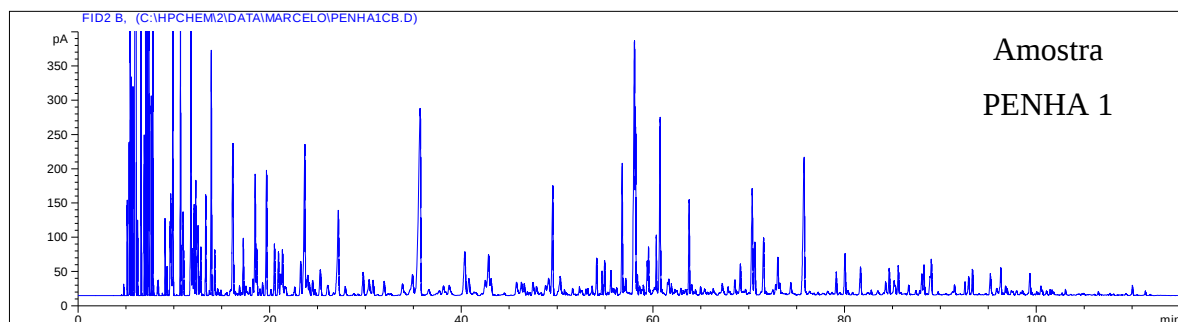
98	49.100	dimetil-ciclohexano (isomero)	3
99	49.500	n-octano	1
100	50.364	trimetil-pentadieno	2
101	51.136	alqueno	2
102	51.600	etil-ciclohexeno (isomero)	2
103	52.100	dimetil-ciclohexeno	2
104	52.330	cicloalqueno	2
105	52.450	trimetil-hexano	1
106	52.500	dimetil-ciclohexeno	2
107	52.960	metil-metileno-ciclohexano	3
108	53.240	trimetil-hexano	1
109	53.625	2,4-dimetil-heptano (isomero)	1
110	54.133	etil-ciclohexano	3
111	54.636	alcano	1
112	54.929	2,6-dimetil-heptano	1
113	55.110	trimetil-ciclohexano	3
114	55.324	trimetil-ciclohexano	3
115	55.600	2,5-dimetil-heptano (isomero)	1
116	55.700	etil-heptano	1
117	55.900	etil-metil-ciclohexano (isomero)	3
118	56.214	cicloalcano	3
119	56.800	etil-benzene	4
120	56.900	octadieno	2
121	57.100	trimetil-ciclohexano	3
122	57.384	2,6-dimetil-hepteno	2
123	58.080	xileno (isomero)	4
124	58.184	xileno (isomero)	4
125	58.360	2,3-dimetil-heptano	1
126	58.600	3,4-dimetil-heptano	1
127	58.980	1-etil-ciclohexeno	2
128	59.200	metil-octeno	2
129	59.399	4-metil-octano	1
130	59.530	2-metil-octano	1
131	60.150	metil-octeno (isomero)	2
132	60.300	3-metil-octadecano	1
133	60.650	xileno (isomero)	4
134	61.645	metil-etil-ciclohexano	3
135	61.911	metiletil-ciclohexano	3
136	62.100	noneno (isomero)	2
137	62.430	noneno (isomero)	2
138	62.863	noneno (isomero)	2
139	63.107	noneno (isomero)	2
140	63.455	2-6-dimetil-3-hepteno	2
141	63.773	n-nonano	1
142	64.000	noneno (isomero)	2
143	64.400	cicloalcano	3
144	64.900	cicloalcano	3
145	65.100	1-metil-etil-benzene	4
146	65.300	propenil-ciclohexeno	2
147	65.847	metil-1-metil-etil-ciclopentano (isomero)	3
148	66.100	metil-etil-heptano	1
149	66.300	dimetil-octano	1

150	66.868	metil-1-metil-etil-ciclopentano	3
151	67.251	propil-ciclohexano	3
152	67.800	butil-ciclopentano	3
153	68.500	2,6-dimetil-octano	1
154	69.247	n-propil-benzene	4
155	69.703	3-metil-nonano	1
156	70.412	metil-etil-benzene (isomero)	4
157	70.712	metil-etil-benzene (isomero)	4
158	71.376	tetrametil-ciclohexano	3
159	71.560	trimetil-benzene (isomero)	4
160	71.917	alcano	1
161	72.592	etil-dimetil-ciclohexano (isomero)	3
162	72.890	metil-nonano (isomero)	1
163	73.086	metil-etil-benzene (isomero)	4
164	73.240	metil-nonano (isomero)	1
165	73.800	metil-noneno	2
166	74.417	metil-nonano (isomero)	1
167	75.744	trimetil-benzene (isomero)	4
168	76.068	metil-propil-ciclohexano (isomero)	3
169	76.430	metil-noneno	2
170	76.845	cicloalcano	3
171	77.200	deceno	2
172	77.700	cicloalcano	3
173	78.310	metil-propil-ciclohexano	3
174	78.807	trimetil-benzene (isomero)	4
175	79.205	n-decano	1
176	79.558	deceno (isomero)	2
177	80.131	trimetil-benzene (isomero)	4
178	80.452	metil-isopropil-benzene (isomero)	4
179	80.919	etil-dimetil-benzene (isomero)	4
180	81.768	2,3-diidro-1h-indeno	4
181	82.465	alqueno	2
182	82.777	metil-decano (isomero)	1
183	83.563	butil-ciclohexano	3
184	84.141	metil-butil-ciclopentano	3
185	84.379	dietil-benzene	4
186	84.745	metil-propil-benzene	4
187	85.087	alcano	1
188	85.267	metil-propil-benzene (isomero)	4
189	85.684	etil-dimetil-benzene (isomero)	4
190	86.414	decahidronaftaleno	4
191	86.792	metil-propil-benzene	4
192	87.500	metil-decano (isomero)	1
193	87.900	metil-decano (isomero)	1
194	88.145	etil-dimetil-benzene (isomero)	4
195	88.364	metil-decano (isomero)	1
196	88.651	metil-2,3-dihidro-1h-indeno	4
197	89.136	metil-decano (isomero)	1
198	90.626	etil-propil-ciclohexano	3
199	91.061	undeceno	2
200	91.574	etil-dimetil-benzene	4
201	92.634	undecano	1

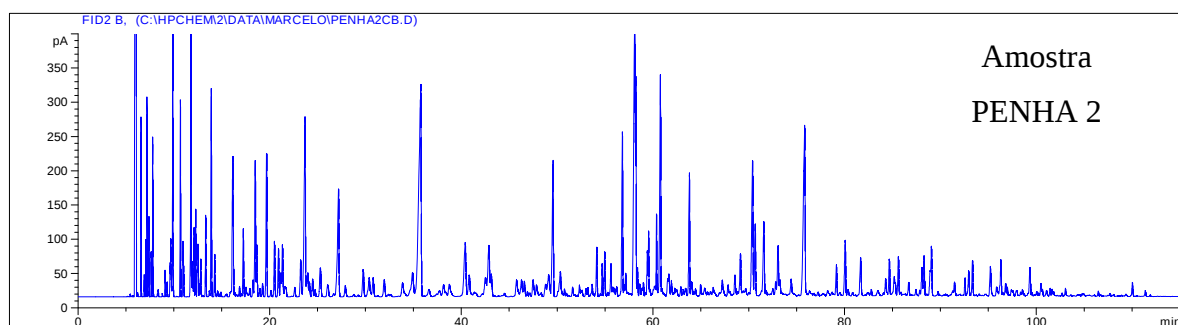
202	93.031	tetra-metil-benzeno (isomero)	4
203	93.472	tetra-metil-benzeno (isomero)	4
204	93.625	metil-decahidronaftaleno	4
205	94.432	alcano	1
206	94.816	alcano	1
207	95.308	metil-2,3-dihidro-1h-indeno	4
208	95.468	metil-decahidronafaleno	4
209	95.893	dimetil-nonano	1
210	96.383	metil-2,3-dihidro-1h-indeno	4
211	96.884	dimetil-etil-benzeno (isomero)	4
212	97.048	metilbutil-benzeno (isomero)	4
213	97.480	tetrahidronaftaleno	4
214	98.448	metil-butil-benz	4
215	98.791	metil-undecano	1
216	99.435	naftaleno	4
217	99.620	metil-undecano (isomero)	1
218	100.288	metil-undecano	1
219	101.728	dimetil-isopropil-benzeno (isomero)	4
220	101.879	metil-undecano	1
221	102.768	dimetil-isopropil-benzeno (isomero)	4
222	103.089	dodecano	1
223	104.000	dimetil-undecano	1
224	106.557	hexil-ciclohexano	3
225	108.934	etil-propil-ciclohexano	3
226	110.102	metil-naftaleno	4
227	111.459	metil-naftaleno	4
228	111.913	tridecano	1

APÊNDICE B - Cromatogramas das amostras dos postos com bandeira: a) PENHA 1; b) PENHA 2; c) PENHA 3; d) BARRA 1; e) BARRA 2; f) BARRA 3; g) COPA 1; h) COPA 2; i) COPA 3; j) Caxias 1; k) Caxias 2; l) Caxias 3; m) 8; n) 12; o) 13; p) 9; q) 10; r) 15; s) PA 1 ; t) PA 2; u) PA 3

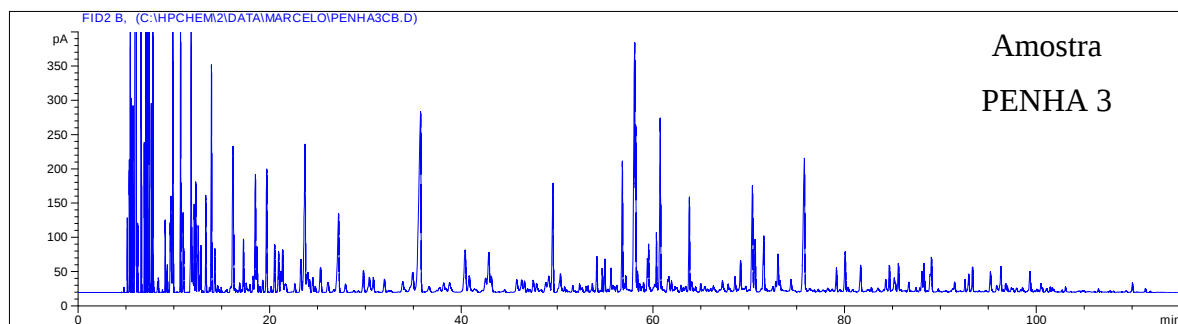
a)



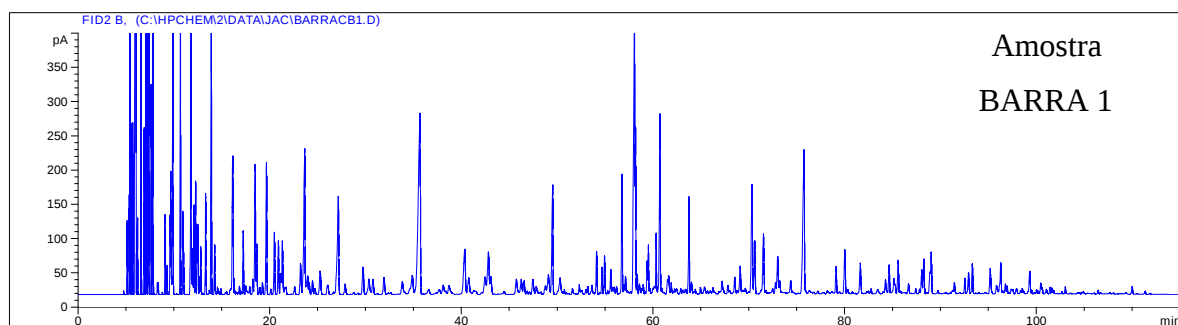
b)



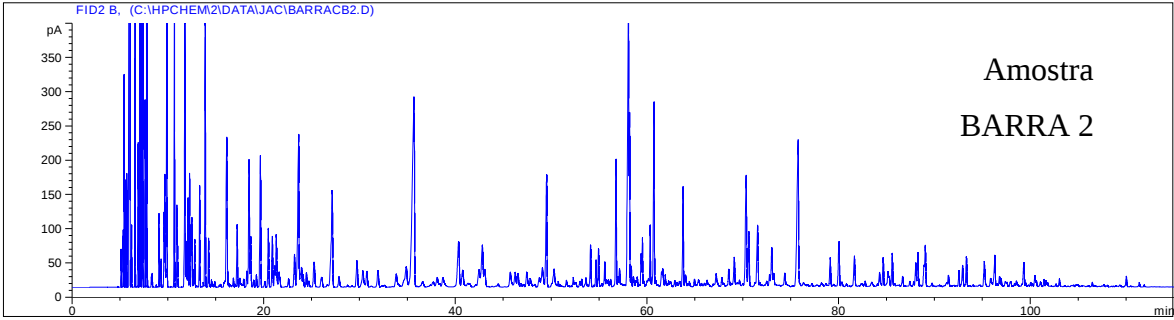
c)



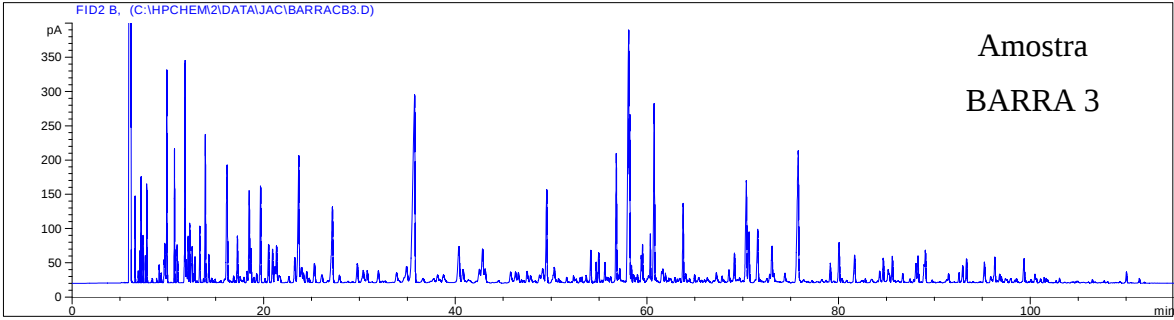
d)



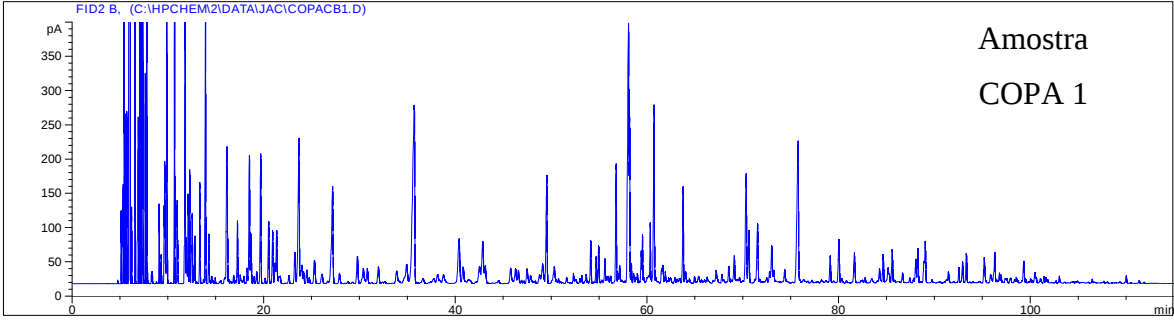
e)



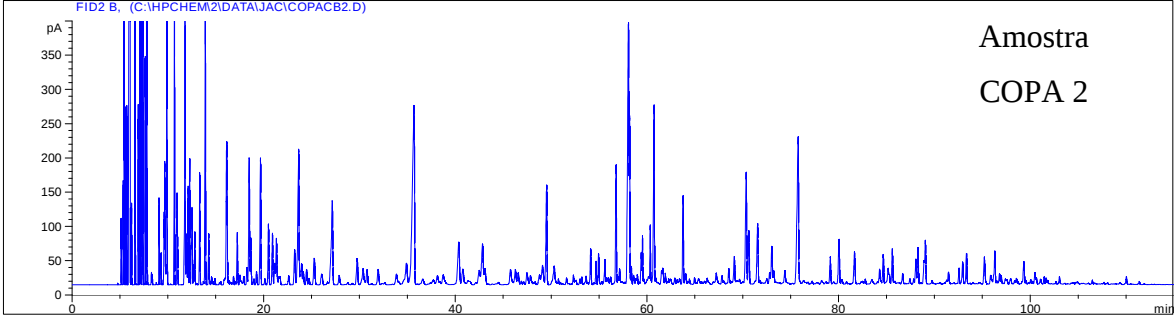
f)



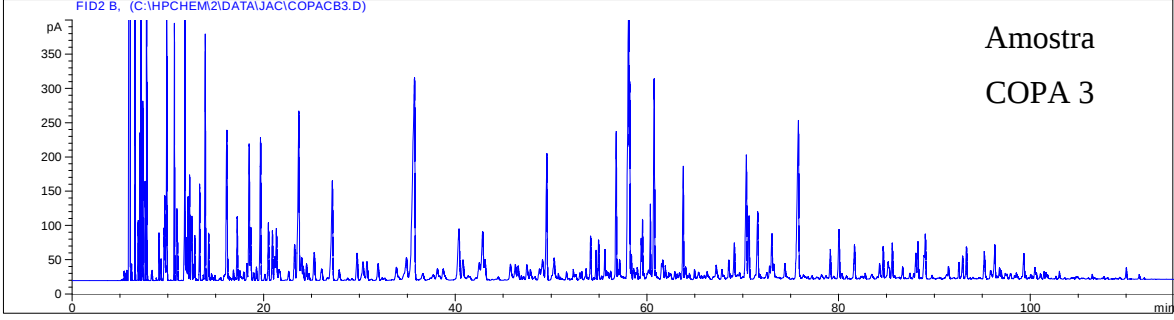
g)



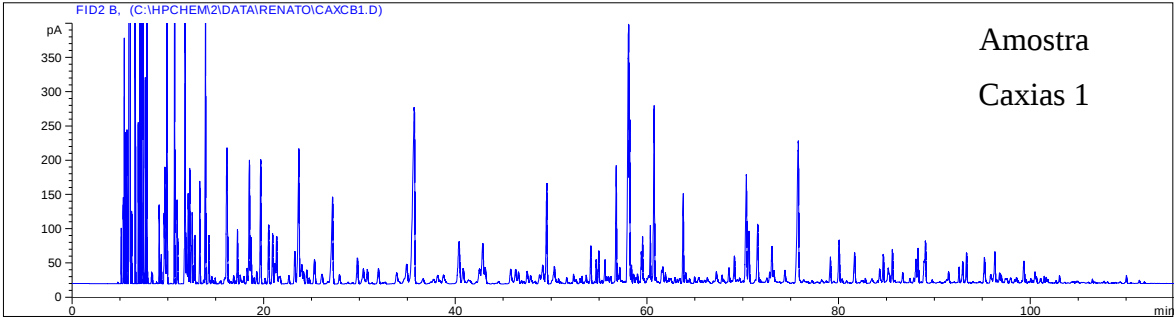
h)



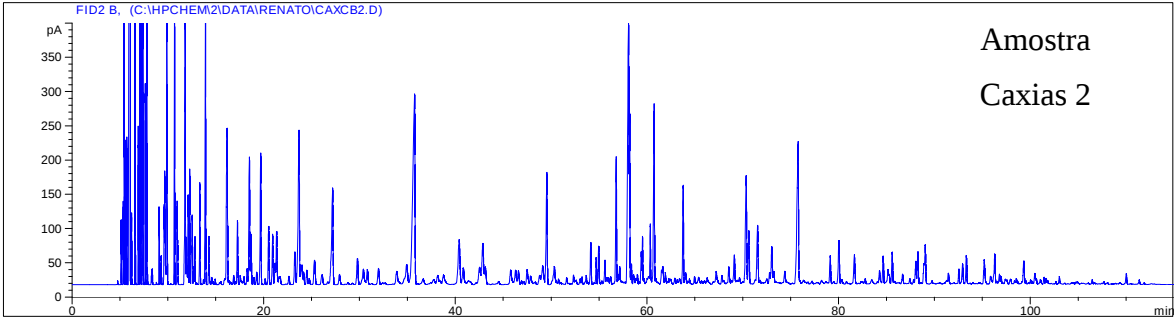
i)



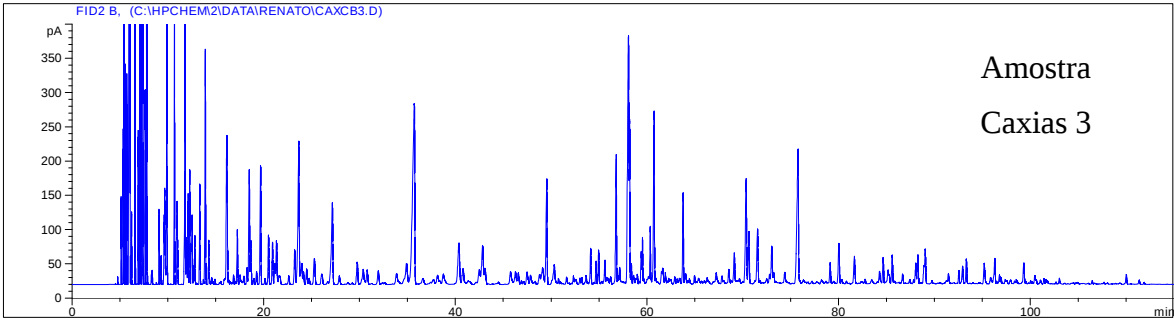
j)



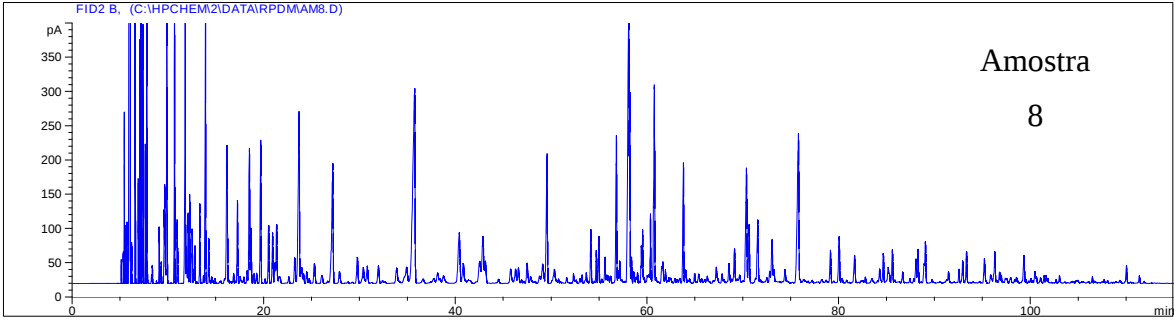
k)



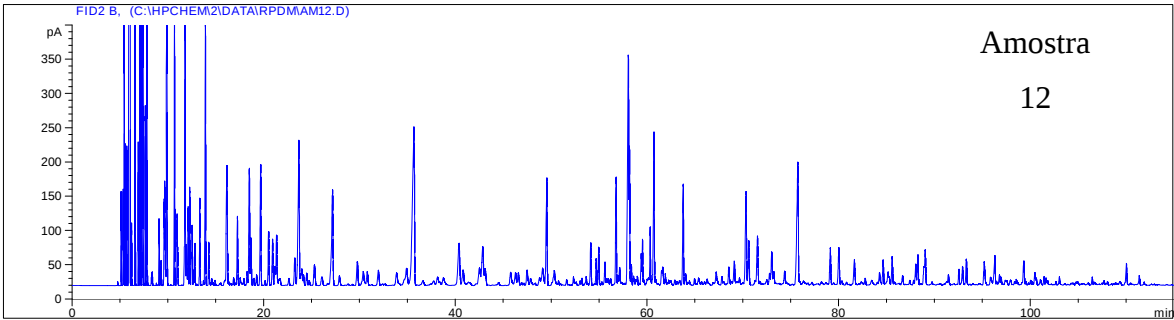
l)



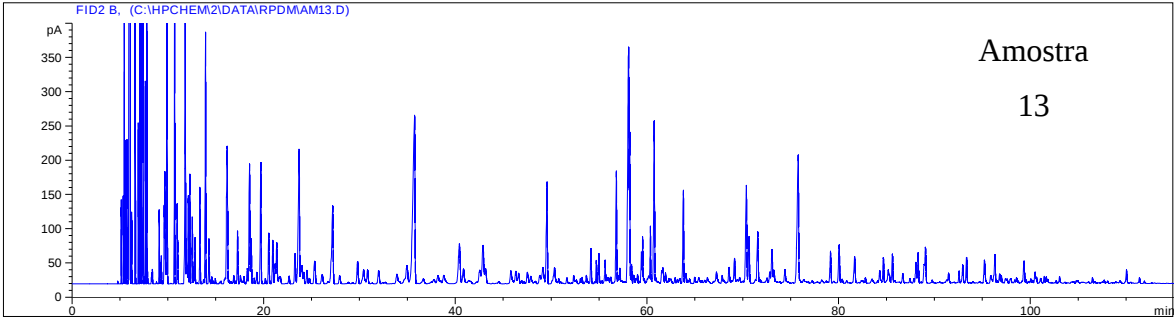
m)



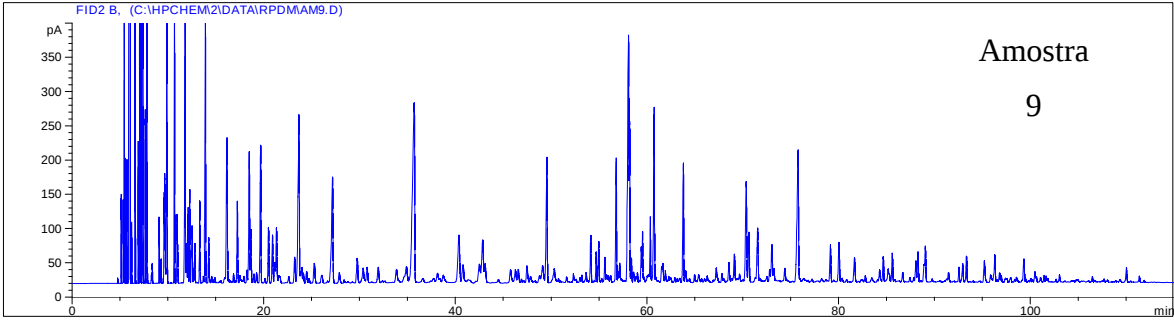
n)



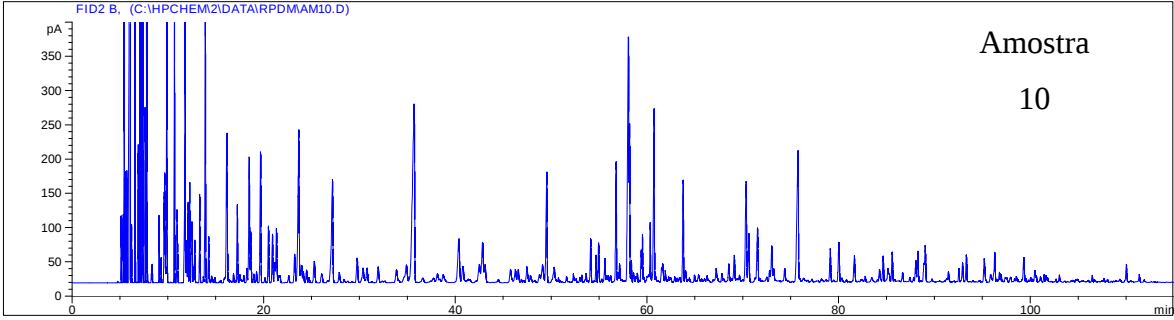
o)



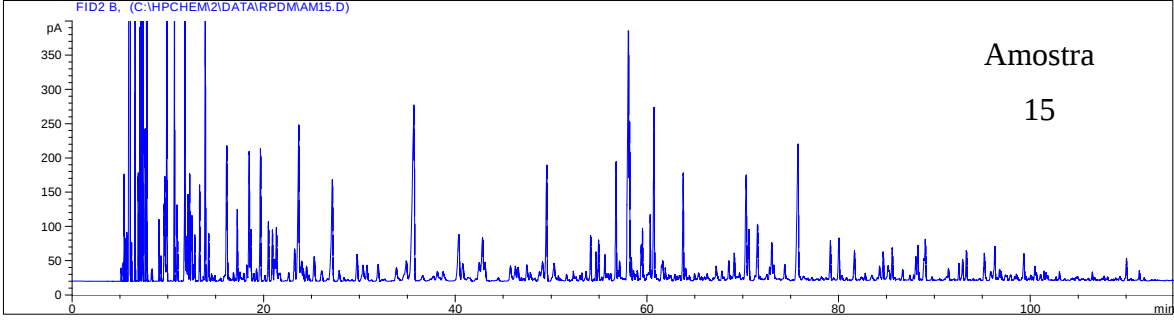
p)



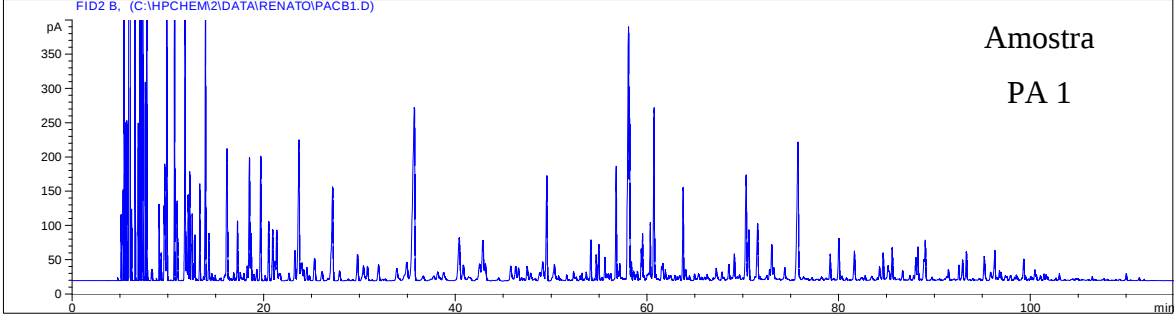
q)



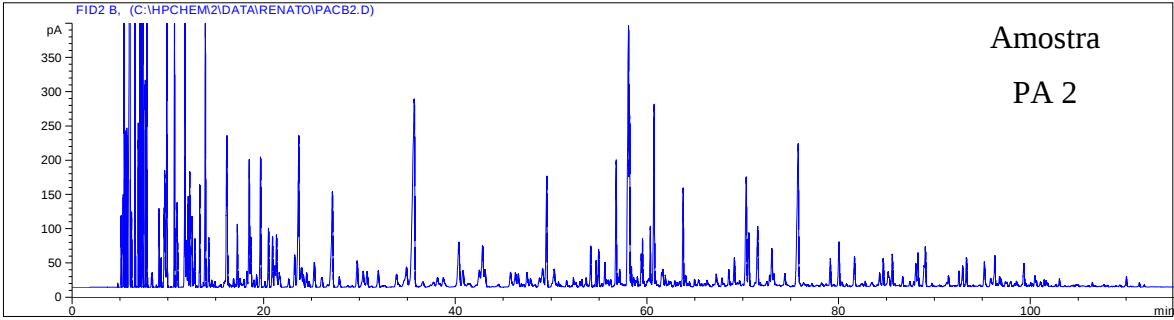
r)



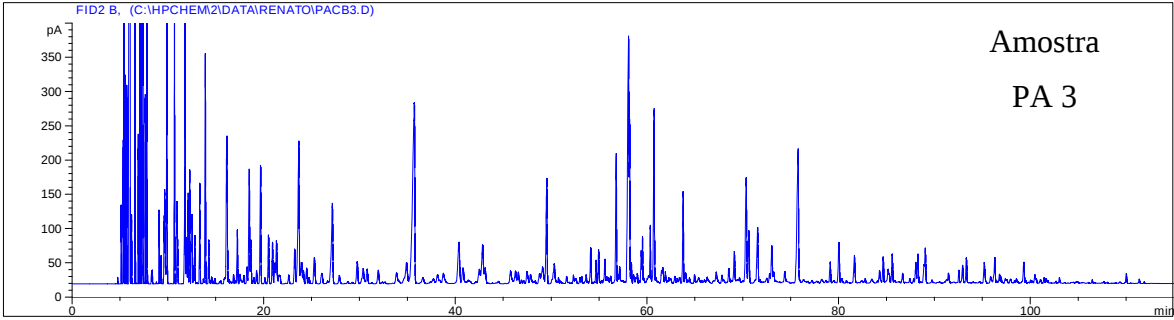
s)



t)

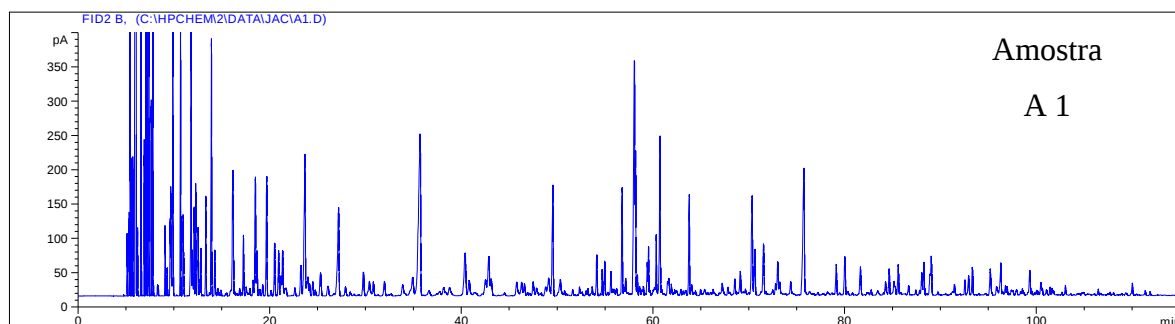


u)

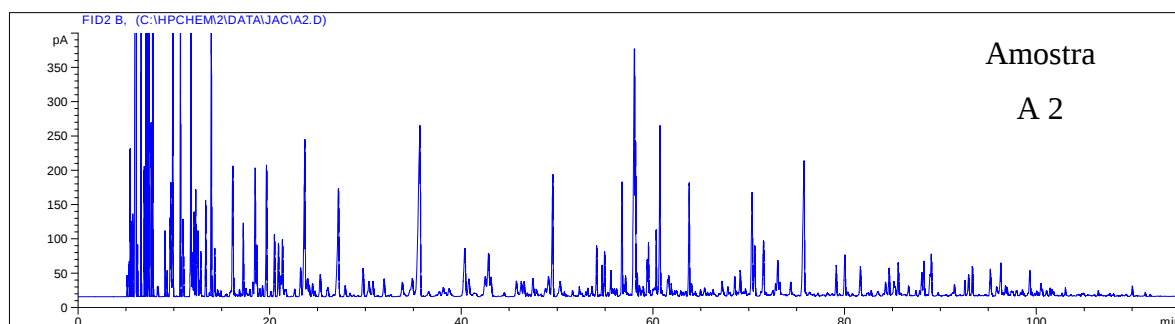


APÊNDICE C - Cromatogramas das amostras dos postos sem bandeira que possivelmente não sofreram adulteração: a) A 1; b) A 2; c) A 3; d) C 1; e) C 2; f) C 3; g) BOT 1; h) BOT 2; i) BOT 3; j) Caxias 3; k) PA 1; l) PA 2; m) PA 3

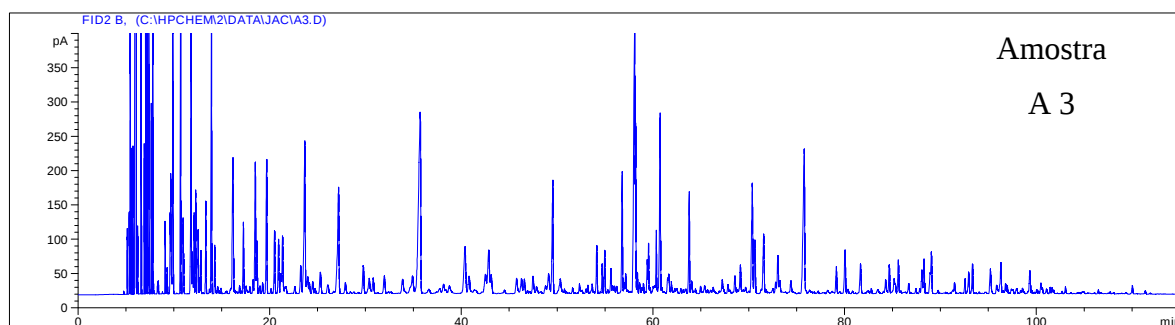
a)



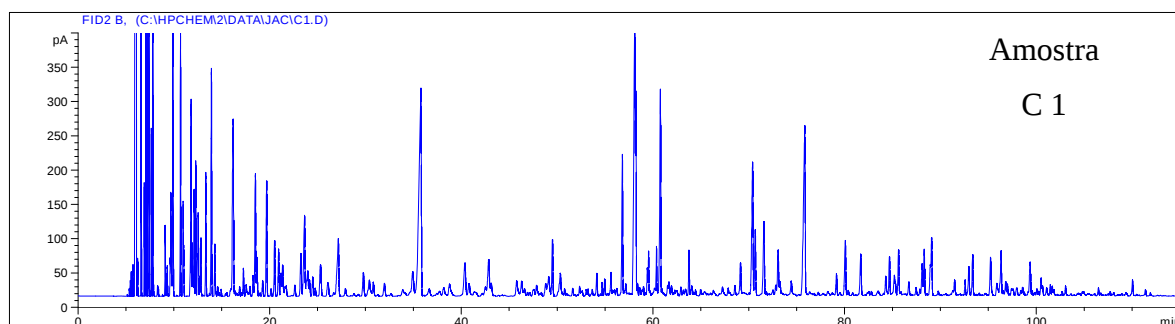
b)



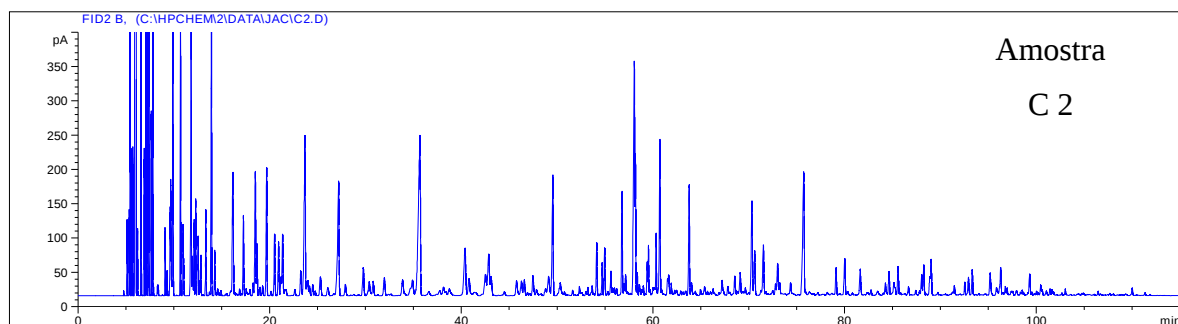
c)



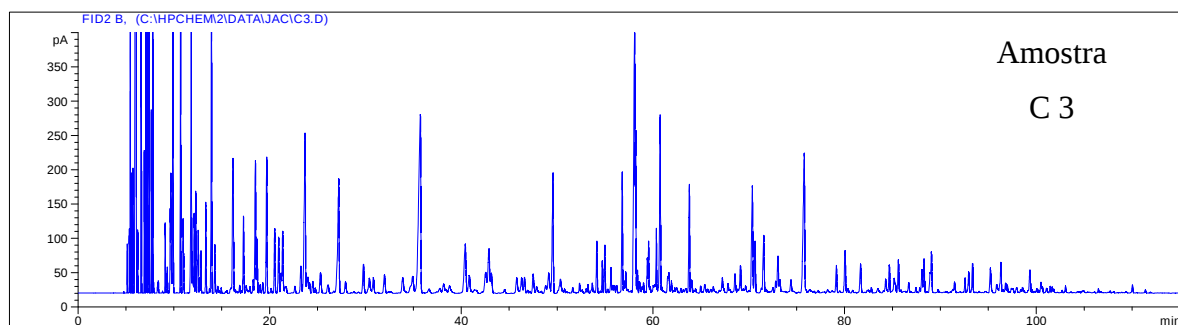
d)



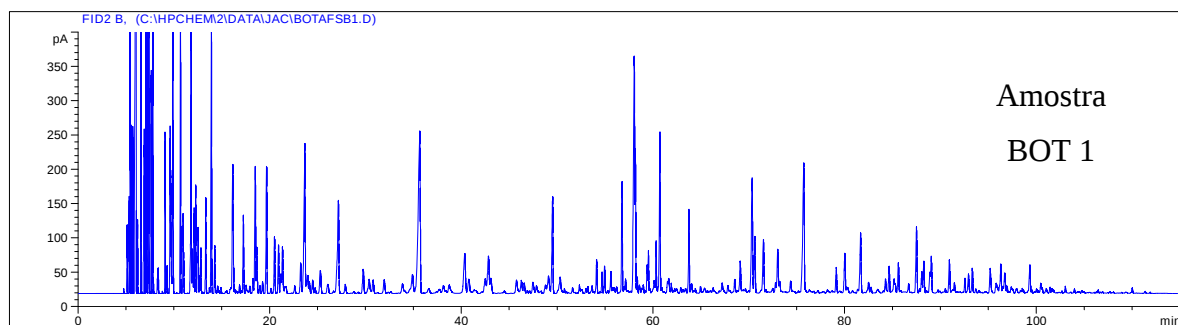
e)



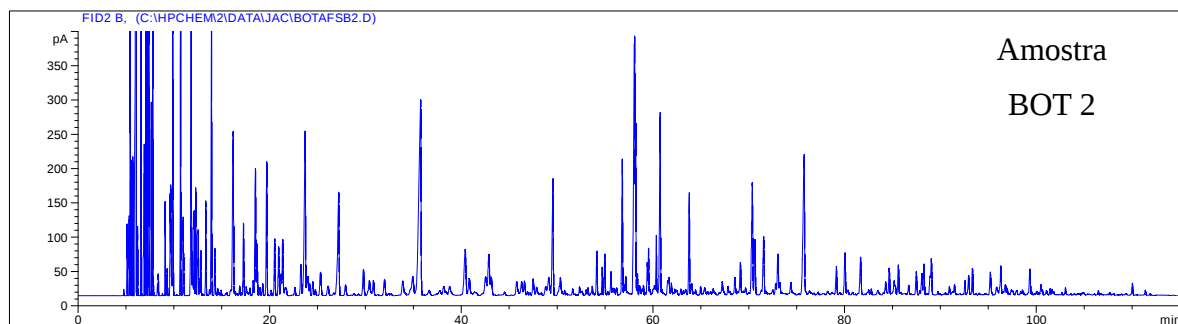
f)



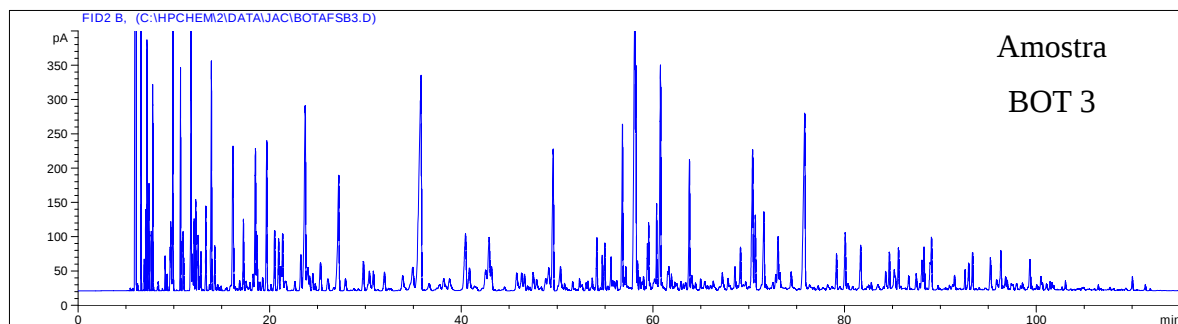
g)



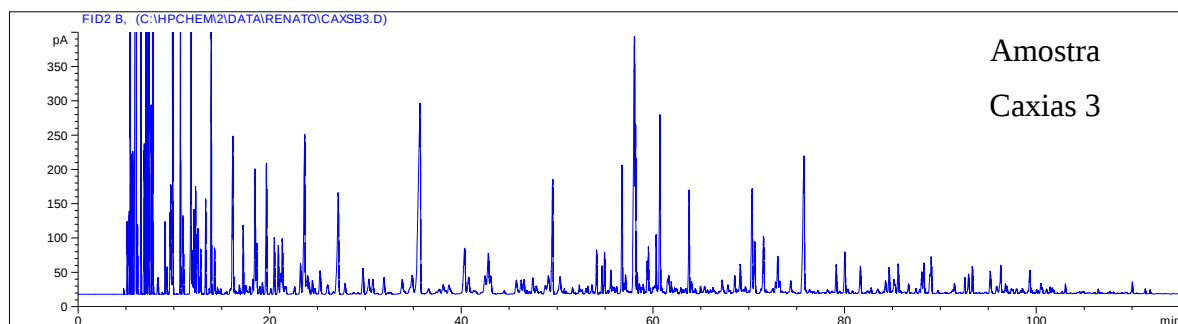
h)



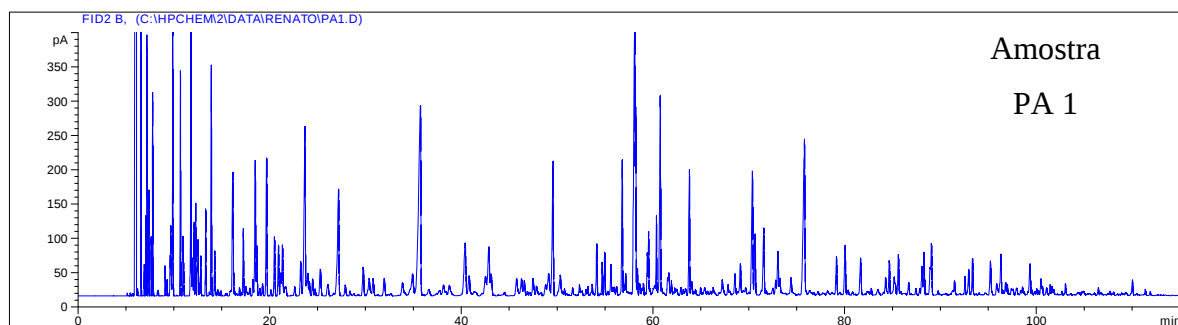
i)



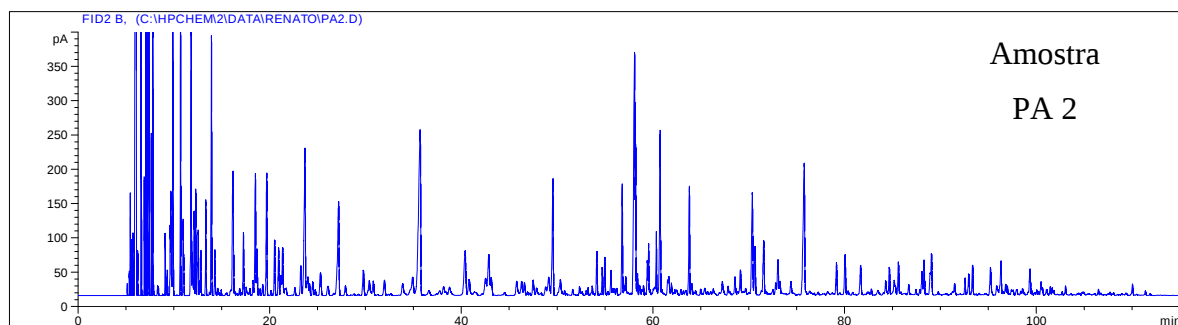
j)



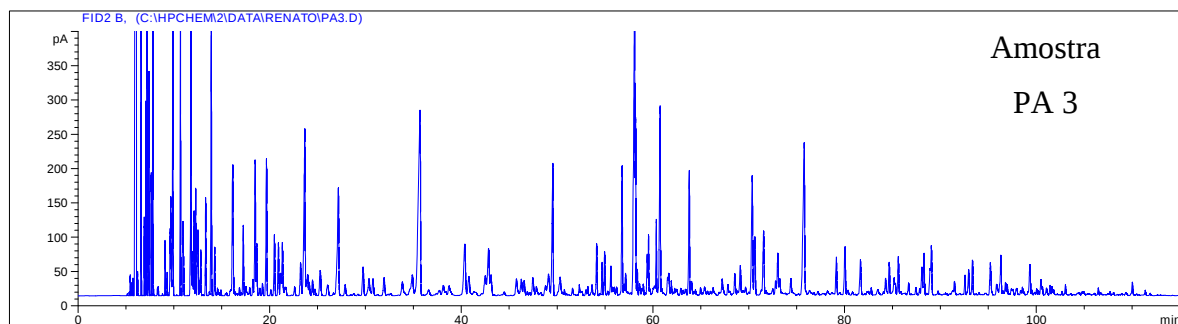
k)



l)

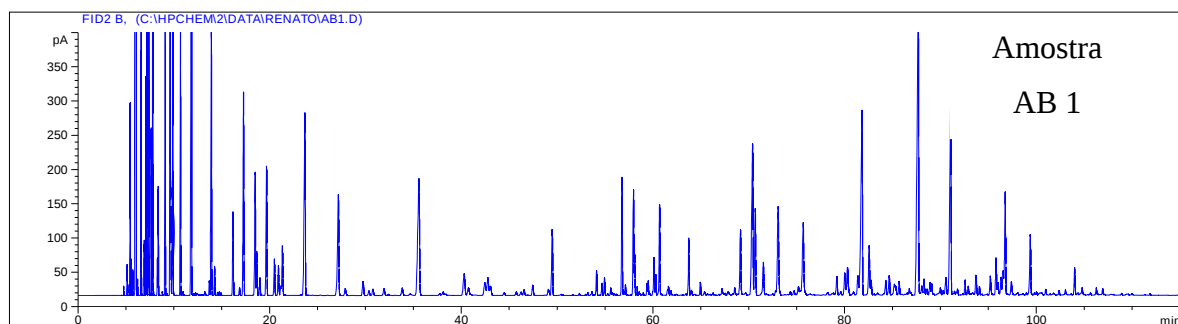


m)

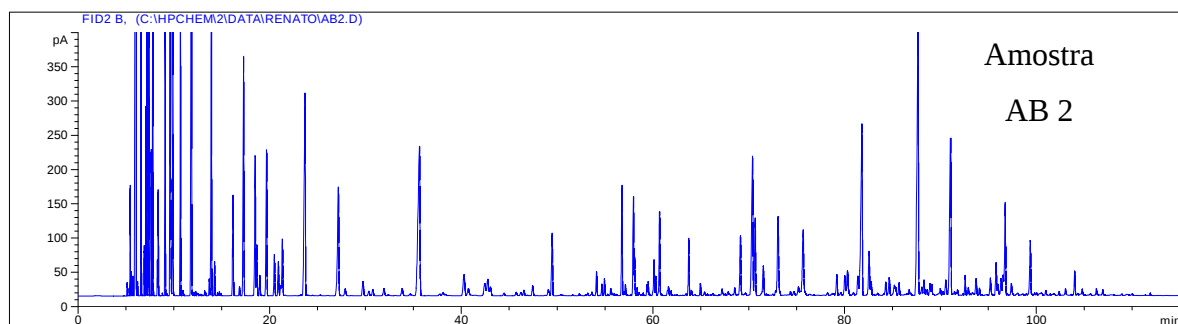


APÊNDICE D - Cromatogramas das amostras dos postos sem bandeira possivelmente adulteradas: a) AB 1; b) AB 2; c) AB 3; d) B 1; e) B 2; f) B 3; g) Caxias 1; h) Caxias 2; i) 7; j) 11; k) 14

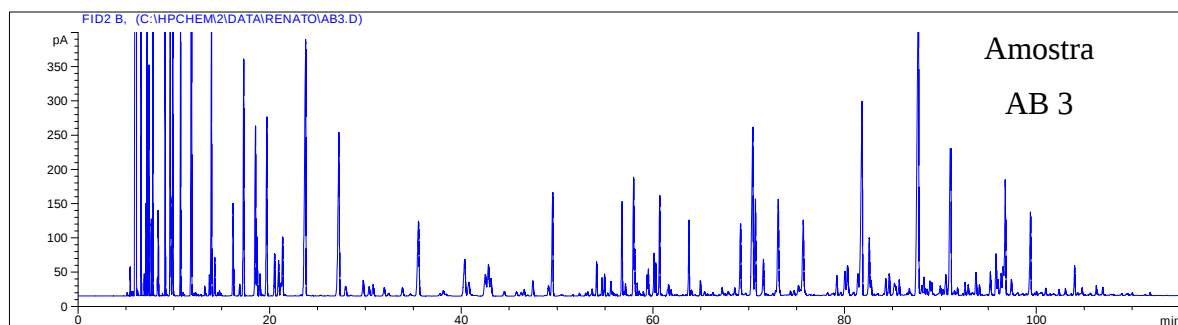
a)



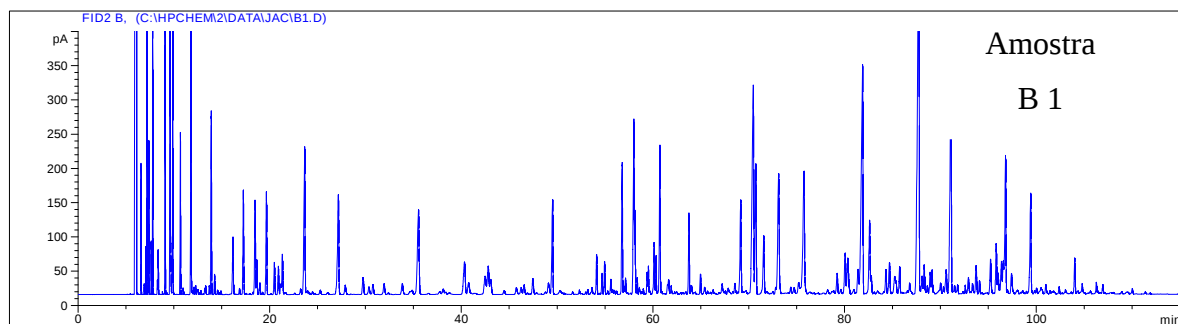
b)



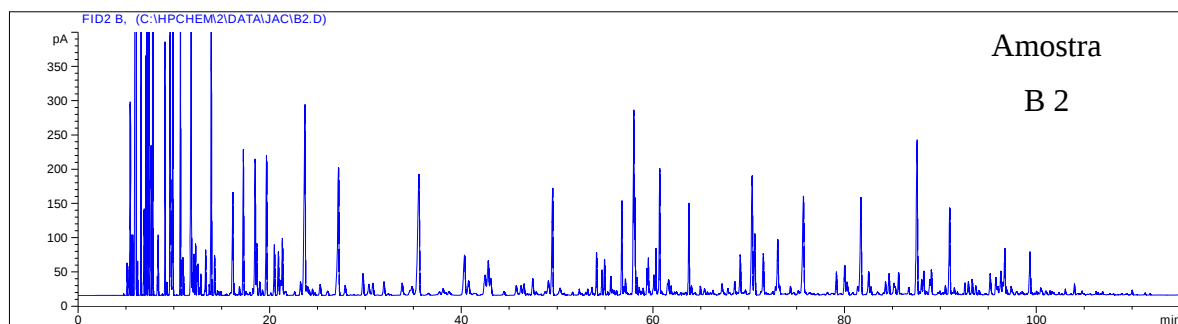
c)



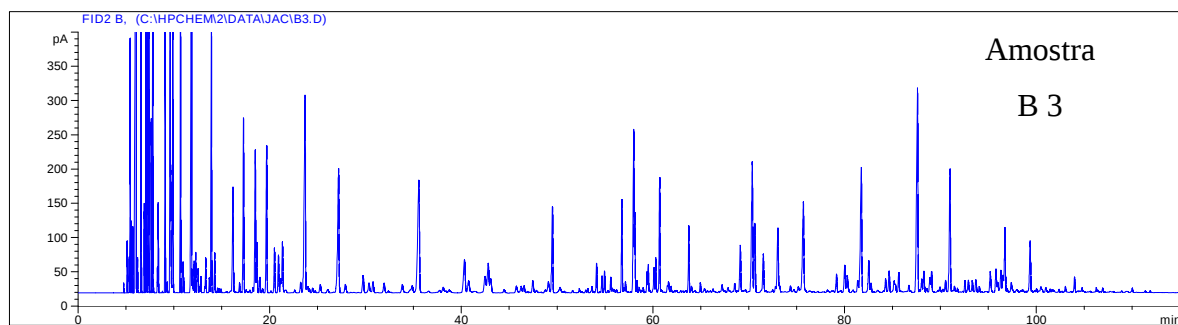
d)



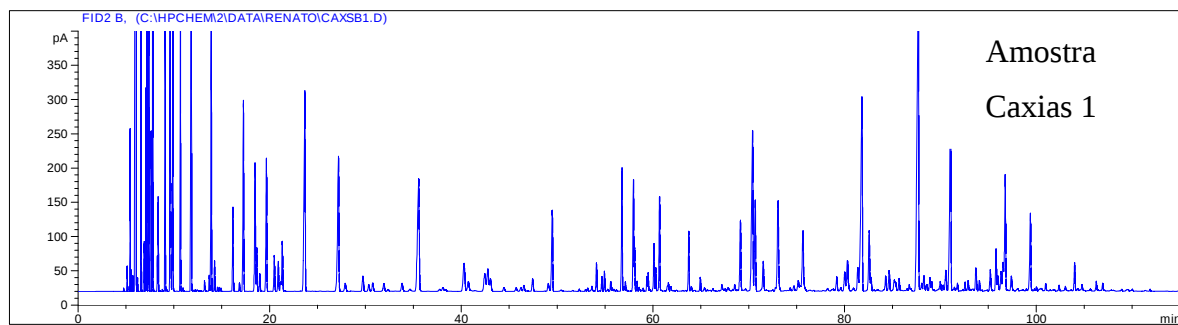
e)



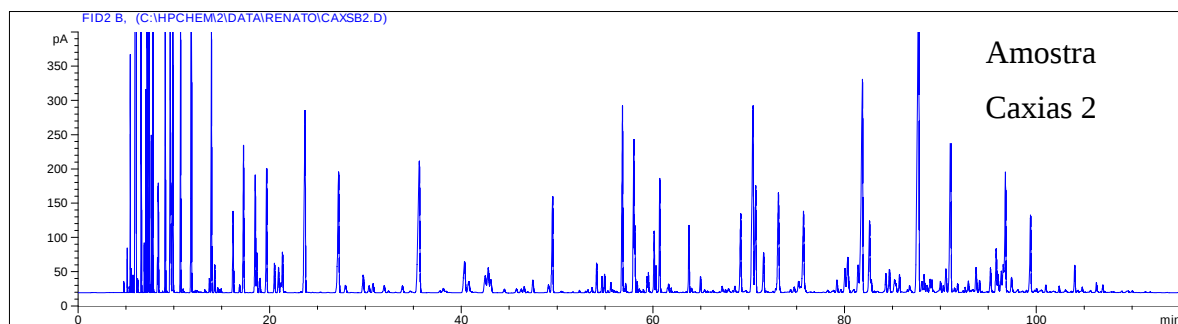
f)



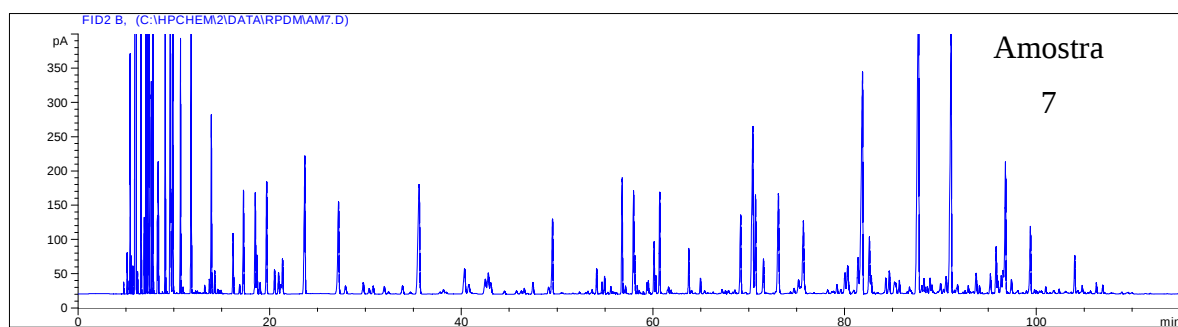
g)



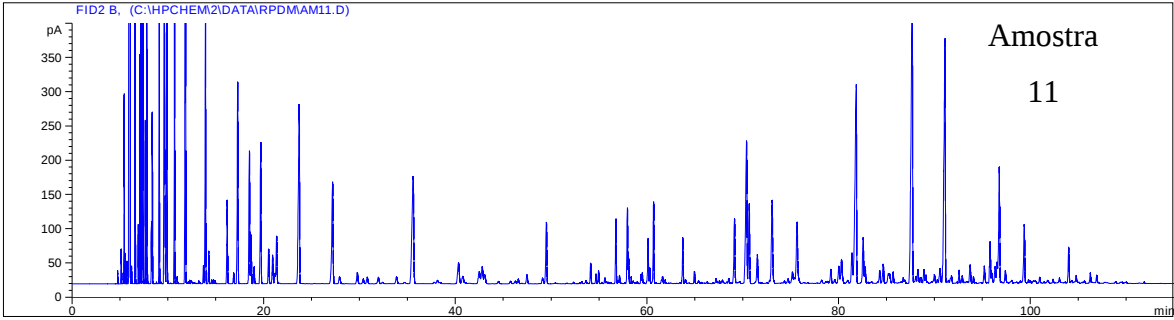
h)



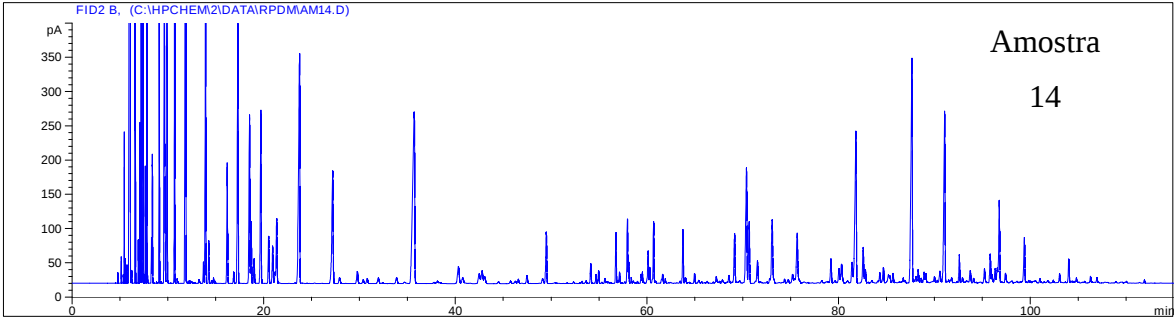
i)



j)



k)



APÊNDICE E - Resultados das análises de PONA

ZONA NORTE							
Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
AB1	S/B	Penha	40	9	16	19	14
AB2			41	8	15	19	14
AB3			40	7	16	17	17
PENHA 1	C/B	Penha	35	13	19	17	13
PENHA 2			29	10	25	15	16
PENHA 3			35	13	19	16	14

ZONA OESTE							
Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
A1	S/B	Barra	35	12	17	18	14
A2			36	11	18	18	14
A3			36	11	19	18	13
B1	S/B	Taquara	28	10	25	15	20
B2			40	9	15	19	15
B3			41	9	14	19	14
C1	S/B	Curicica	26	13	25	16	15
C2			37	11	16	19	14
C3			36	11	18	19	14
BARRA 1	C/B	Barra	36	12	18	17	13
BARRA 2			34	12	20	17	13
BARRA 3			22	8	23	12	32

ZONA SUL							
Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
BOT 1	S/B	Botafogo	36	13	17	18	13
BOT 2			36	12	19	17	13
BOT 3			30	11	26	16	14
COPA 1	C/B	Copacabana	36	12	18	17	13
COPA 2			35	13	19	17	13
COPA 3			31	11	23	16	15

REGIÃO DA BAIXADA							
Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
Caxias 1	S/B	Caxias	41	9	15	19	14

Caxias 2			40	8	19	17	14
Caxias 3			36	12	19	17	14
Caxias 1	C/B	Caxias	34	13	19	17	14
Caxias 2			35	12	19	17	14
Caxias 3			34	14	19	17	13

NITERÓI

Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
7	S/B	São Gonçalo	37	11	17	19	13
11			42	10	14	19	13
14			46	7	13	19	14
8	C/B	São Gonçalo	34	10	21	18	14
12			37	12	17	18	14
13			36	12	18	17	13
9	C/B	São Gonçalo	38	11	18	17	13
10			36	11	18	18	14
15			34	11	19	18	15

REGIÃO SERRANA

Identificação	Posto	Bairro	Composição química da gasolina (% vol)				
			Parafínicos	Olefínicos	Aromáticos	Naftênicos	Etanol
PA 1	S/B	Parada Angélica	29	10	23	16	17
PA 2			34	11	19	18	15
PA 3			32	11	20	17	16
PA 1	C/B	Parada Angélica	35	12	18	18	14
PA 2			36	13	19	17	13
PA 3			34	14	19	17	13

Desvio Padrão % vol - Parafínicos: 0,11; Olefínicos: 0,04; Aromáticos: 0,07; Naftênicos: 0,03 e Etanol: 0,10.

S/B: postos sem bandeira; C/B: postos com bandeira.

APÊNDICE F - Resultados das análises de BTXs

ZONA NORTE					
Identificação	Posto	Bairro	% vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
AB1	S/B	Penha	1,8	3,5	0,9
AB2			2,5	3,2	1,0
AB3			1,5	3,5	0,9
MÉDIA			1,9	3,4	0,9
PENHA 1	C/B	Penha	2,9	3,5	1,2
PENHA 2			2,5	4,3	1,1
PENHA 3			2,6	3,2	1,0
MÉDIA			2,7	3,7	1,1

ZONA OESTE					
Identificação	Posto	Bairro	%vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
A1	S/B	Barra	2,1	3,5	1,0
A2			3,0	2,2	0,9
A3			2,0	3,0	0,9
MÉDIA			2,4	2,9	0,9
B1	S/B	Taquara	2,2	4,0	1,0
B2			1,9	2,6	0,9
B3			1,7	3,3	1,0
MÉDIA			1,9	3,3	1,0
C1	S/B	Curicica	2,0	3,4	1,0
C2			2,0	2,8	0,9
C3			1,7	3,0	0,9
MÉDIA			1,9	3,1	0,9
BARRA 1	C/B	Barra	3,7	7,6	1,9
BARRA 2			2,3	3,3	1,0
BARRA 3			2,4	3,1	1,0
MÉDIA			2,8	4,7	1,3

ZONA SUL					
Identificação	Posto	Bairro	%vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
BOT 1	S/B	Botafogo	2,7	3,2	1,1
BOT 2			3,2	2,4	1,0
BOT 3			2,8	3,3	1,1
MÉDIA			2,9	3,0	1,1
COPA 1	C/B	Copacabana	2,3	4,6	1,1
COPA 2			2,4	3,4	1,0
COPA 3			2,7	3,2	1,1
MÉDIA			2,5	3,7	1,1

REGIÃO DA BAIXADA

Identificação	Posto	Bairro	%vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
Caxias 1	S/B	Caxias	1,8	3,2	0,9
Caxias 2			2,6	3,2	1,0
Caxias 3			2,1	4,6	1,0
MÉDIA			2,2	3,7	1,0
Caxias 1	C/B	Caxias	2,8	3,3	1,1
Caxias 2			2,8	3,6	1,2
Caxias 3			2,5	3,2	1,0
MÉDIA			2,7	3,4	1,1

NITERÓI

Identificação	Posto	Bairro	%vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
7	S/B	São Gonçalo	1,4	5,8	0,9
11			1,8	5,1	0,9
14			2,3	2,8	1,0
MÉDIA			1,8	4,6	0,9
8	C/B	São Gonçalo	1,1	5,9	0,8
12			2,1	4,0	0,9
13			2,5	2,8	0,9
MÉDIA			1,9	4,2	0,9
9	C/B	São Gonçalo	1,2	6,1	0,9
10			1,3	6,0	0,9
15			2,3	2,8	1,0
MÉDIA			1,6	5,0	0,9

REGIÃO SERRANA

Identificação	Posto	Bairro	%vol		
			Tolueno	Xileno	Benzeno
PA 1	S/B	Parada Angélica	1,5	4,7	1,0
PA 2			2,2	3,0	1,0
PA 3			1,8	3,2	0,9
MÉDIA			1,8	3,6	1,0
PA 1	C/B	Parada Angélica	2,5	3,2	1,0
PA 2			2,5	3,8	1,1
PA 3			2,9	3,6	1,2
MÉDIA			2,6	3,5	1,1

Desvio Padrão % vol - Tolueno: 0,6; Xileno: 1,4 e Benzeno: 0,1.

S/B: postos sem bandeira; C/B: postos com bandeira.