



**ESPECIFICACIONES DE LA CALIDAD DEL ETANOL CARBURANTE
Y DEL GASOHOL (MEZCLA DE GASOLINA Y ETANOL) Y
NORMAS TÉCNICAS PARA LA INFRAESTRUCTURA**

Este estudio fue elaborado por la consultora Vânia Marcia Duarte Pasa, como parte del Proyecto “Utilización del bioetanol para apoyar el desarrollo sustentable de América Central”, Convenio CEPAL/Gobierno de Italia. Las opiniones expresadas en este documento, que no ha sido sometido a revisión editorial, son de exclusiva responsabilidad de la autora y pueden no coincidir con las de la Organización.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
I. ESPECIFICACIONES DEL ETANOL CARBURANTE	5
1. Importancia de cada propiedad.....	5
II. ESPECIFICACIONES DEL GASOHOL (GASOLINA + ETANOL).....	9
1. Importancia de cada propiedad.....	9
2. Especificaciones de la mezcla etanol/gasolina-gasohol	17
III. DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES ENSAYOS A SER REALIZADOS PARA EL ANÁLISIS DEL AEAC Y DEL GASOHOL.....	22
1. Caracterización del alcohol etílico anhidro combustible (AEAC).....	22
2. Caracterización de la gasolina gasohol	34
IV. NORMAS TÉCNICAS DE LA INFRAESTRUCTURA NECESARIA PARA EL MANEJO DE NUEVOS COMBUSTIBLES	58
V. RECOMENDACIONES	63
VI. INFRAESTRUCTURA BÁSICA NECESARIA PARA EL ANÁLISIS DE COMBUSTIBLES	64
BIBLIOGRAFÍA.....	73
NORMAS CONSULTADAS.....	74
ANEXOS	77

Cuadros:

Cuadro 1	Especificaciones del alcohol etílico anhidro combustible – AEAC.....	7
Cuadro 2	Métodos de ensayo para caracterización del alcohol etílico anhidro combustible – AEAC.....	8
Cuadro 3	Especificaciones del gasohol (gasolina regular + 10% de aeac) y de la gasolina regular	18
Cuadro 4	Métodos de ensayo para caracterización del gasohol	21

Cuadro 5	Colores de las muestras a ser reportadas	28
Cuadro 6	Temperaturas recomendadas para preparación de la muestra, almacenamiento de los balones y cilindros colectores, y volumen del balón en función del grupo	38
Cuadro 7	Tiempo de la primera aplicación de calor para el punto inicial de ebullición y para el 5 y 10% recuperados, en función del grupo	40
Cuadro 8	Tiempo de conteo para el análisis del contenido de azufre	47
Cuadro 9	Normas brasileñas para el manejo de combustibles	59
Cuadro 10	Normas brasileñas para el manejo de combustibles (en fase de revisión)	60
Cuadro 11	Especificaciones para la pintura de cinc etil silicato, según la norma PETROBÁS N-661	61
Cuadro 12	Especificaciones de la película seca de cinc etil silicato, según la norma PETROBÁS N-1661	62
Cuadro 13	Equipos, modelo/marca, proveedores y precios (en dólares americanos) para cumplir las normas de caracterización de combustibles.....	65

Gráficos:

Gráfico 1	Efecto del grado de alcohol en la densidad de la gasolina regular y de la gasolina regular envejecida	10
Gráfico 2	Efecto del grado de alcohol en la curva de destilación de la gasolina brasileña (48% saturados, 27% olefínicos y 25% de aromáticos), grado de etanol: 0% (curva azul), 10% (curva rosa), 25% (curva verde)	11
Gráfico 3	Efecto del grado de etanol en el grado de goma de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol.....	13
Gráfico 4a	Efecto del grado de cobre (0 a 0,1 mg/kg) en el grado de goma de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol.....	13
Gráfico 4b	Efecto del grado de cobre (0,1 a 2,0 mg/kg) en el grado de goma de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol	14
Gráfico 5	Efecto del grado de etanol en el período de inducción de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol.....	15

Figuras:

Figura 1	Esquema que muestra la formación de lluvia ácida a partir de nox y sox	16
Figura 2	Densímetro de vidrio (alcohómetro) y probeta con gasolina durante el ensayo de determinación de la masa específica.....	23
Figura 3	Posición adecuada para leer el volumen en la probeta	27
Figura 4	Densímetro automático (marca Anton Paar) usado para determinar la masa específica de combustibles líquidos	29
Figura 5	Determinación del grado alcohólico de la gasolina – método de probeta.....	36
Figura 6	Destiladores automáticos Marcas Herzog y ISL	37
Figura 7	Vista del PT100 dentro del balón de destilación.....	39
Figura 8	Analizador portátil de gasolina – PETROSPEC gs1000 y IROX – GRABNER	43
Figura 9	Espectrómetro de fluorescencia por energía dispersiva de rayos X Marca SHIMADZU	45

Figura 10	Equipo para la determinación de la presión de vapor marca HERZOG.....	50
Figura 11	Equipo para determinación del grado de goma, marca HERZOG	51
Figura 12	Bomba y baño para determinación del período de inducción, marca PETROTEST	53
Figura 13	Equipo de prueba de corrosión en cobre, marca PETROTEST	55
Figura 14	Motor CFR para análisis del octanaje de gasolinas.....	57

RESUMEN

Este documento describe la importancia y los beneficios del uso de la mezcla bioetano-gasolina como sustituto de la gasolina pura, presenta las especificaciones para el etanol anhidro a ser adicionado a la gasolina regular a fin de producir un gasohol con un grado del 10% de bioetanol, y presenta, también, la especificación de ese gasohol, discutiendo la importancia e influencia de cada propiedad en el funcionamiento de los automóviles, la vida útil de los motores, el medio ambiente y la salud humana. El documento discute el efecto del grado de etanol en cada propiedad de la gasolina regular y/o gasohol, basándose en datos de la literatura internacional, no obstante, se fundamenta principalmente en la experiencia brasileña, ya que este país adiciona bioetanol a la gasolina desde 1931 y, en la actualidad, utiliza un grado de 25% de etanol y 75% de gasolina. Este documento presenta la lista de normas técnicas usadas para el análisis de los combustibles, un resumen de los métodos analíticos y, en los casos más importantes, un detalle de los procedimientos de ensayo, así como ilustraciones de los equipos relevantes. Se incluye un cuadro con los principales equipos, sus costos y los proveedores brasileños y una lista de las normas brasileñas para almacenamiento y transporte de combustibles, que podrán ser comparadas con las normas vigentes en los países de América Central. Finalmente, se presentan algunas sugerencias que pueden ser importantes para garantizar la evolución de las especificaciones del gasohol en el curso de los próximos años en los países de América Central.

INTRODUCCIÓN

El uso de mezclas gasolina/compuestos oxigenados es una tendencia mundial, debido a la necesidad de sustituir el plomo tetraetilo, un producto tóxico, sin perjudicar el poder anti-detonante del combustible. Los aspectos económicos tienen relevancia debido al grave pronóstico del agotamiento del petróleo, así como por los precios muy elevados cobrados por barril y la tendencia que tienen estos a mantenerse o aumentar. Los aspectos ambientales son igualmente importantes, ya que el efecto del cambio climático global, en especial el calentamiento global, es atribuido, en gran parte, a la combustión de combustibles fósiles y sus derivados que emiten cantidades considerables de gases de efecto invernadero. Para equilibrar este problema, cada vez más agudo por el crecimiento de la población mundial y de las actividades industriales, las autoridades ambientales han incentivado el uso de derivados de biomasa, conforme se describe en el Protocolo de Kyoto que tiene como objetivo la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Tomando en cuenta todas estas premisas, es importante buscar alternativas para reducir la dependencia de los derivados del petróleo, alternativa especialmente atractiva cuando se trata del bioetanol, que implica ciclo cerrado de carbono y conlleva gran beneficio social, entre otras razones, porque genera empleos en el área rural.

Brasil tiene una vasta experiencia en el uso de bioetanol y es considerado un ejemplo de cómo esta experiencia puede ser exitosa. Se trata de un país de extensión continental, que viene usando el etanol como aditivo desde 1931. Su mezcla en la gasolina fue inicialmente obligatoria, usándose un grado del 5%. Hoy este valor es del 20 al 25% y puede fluctuar de acuerdo con la disponibilidad del etanol en el mercado interno. El país también pone a disposición el alcohol etílico hidratado combustible en las gasolineras revendedoras del país.

Brasil también se ha destacado en los dos últimos años por el crecimiento del consumo de los motores flexfuel. En 2004 fueron producidos 332.507 automóviles FLEX, lo que corresponde al 16% del total de automóviles livianos fabricados (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotivos, s/f). Estos vehículos son capaces de funcionar con gasohol (gasolina + 20 a 25% de etanol anhidro), con alcohol etílico hidratado combustible o con mezclas de estos, en cualquier proporción, sin ningún ajuste preliminar. El éxito de la tecnología Flexfuel brasileña se debe al costo más bajo, si se le compara con la de otros países, ya que no exige la inclusión de un sensor físico de alto costo para analizar la mezcla del combustible, pues utiliza un programa de computadora incluido en el sistema de inyección.

Se debe destacar también la gran diversidad de automóviles existentes en el país, inclusive importados, provenientes de fábricas ubicadas en países donde el gasohol no es una realidad o, si la es, no utiliza un grado tan elevado de etanol. Muchos otros países ya adoptaron esta tecnología, como Estados Unidos y Japón, a fin de gozar de los beneficios de los combustibles renovables. Brasil busca ahora la consolidación del biodiesel, proyecto en fase inicial, que hoy comercializa B2 (2% de biodiesel + 98% de petrodiesel), lo que también se realiza en Europa, especialmente en Alemania.

La mezcla de combustibles fósiles con combustibles de biomasa es un hecho ya consolidado, de fácil implementación, de posibilidad inmediata, con beneficios incuestionables para todo el planeta.

I. ESPECIFICACIONES DEL ETANOL CARBURANTE

El objetivo de este trabajo es elaborar las especificaciones del etanol carburante y del gasohol (mezcla etanol-gasolina) para los países de América Central, teniendo en cuenta las normas armonizadas de gasolinas en la Unión Aduanera y las particularidades climáticas de cada país. También se presentan las normas técnicas de la infraestructura requerida para la manipulación y caracterización de estos combustibles.

1. Importancia de cada propiedad

El etanol carburante a ser mezclado con la gasolina regular deberá ser anhidro, es decir, alcohol etílico anhidro combustible (AEAC) y deberá presentar algunas propiedades que garanticen la obtención de un gasohol adecuado para sustituir la gasolina regular.

La importancia de cada propiedad del AEAC, garantizando la calidad del gasohol, puede ser comprendida considerando los siguientes puntos:

a) Aspecto y color

Representan características importantes, pues permiten evaluar la presencia de impurezas provenientes del proceso productivo o del transporte inadecuado, así como la contaminación con otros productos o con herrumbre. El oscurecimiento también puede ocurrir debido a la oxidación de compuestos inestables presentes (alcoholes superiores y aldehídos). La presencia de impurezas podrá también reducir la vida útil de los filtros de combustible de los vehículos, causar la formación de depósitos u obstrucciones en los carburadores de los automóviles más antiguos, o en piezas móviles de los motores, como las del sistema de inyección electrónica de los automóviles más modernos.

b) Acidez total

Propiedad que debe ser controlada, pues refleja el poder corrosivo del etanol, lo que puede causar daños a los componentes del automóvil. Este parámetro debe ser evaluado, pues si el proceso fermentativo no es interrumpido adecuadamente después de la formación del etanol, éste se oxidará transformándose en ácido acético. Cabe señalar también que se adiciona ácido sulfúrico a la mezcla, a fin de ajustar el pH, para que la fermentación ocurra. La acidez puede provocar corrosión en el circuito de combustibles, además de reflejar un grado de etanol inferior al deseado.

c) Conductividad eléctrica

Propiedad directamente relacionada con la cantidad de iones presentes en el etanol. Cuanto más iones tenga más conductor será el AEAC, que puede ser más corrosivo y/o agresivo a

los materiales del circuito de distribución del combustible en el automóvil. Muchas veces puede evidenciar contaminación con base, usada en la tentativa de neutralizar la acidez del etanol.

d) Masa específica

La masa específica (densidad) es una medida indirecta de la proporción agua y alcohol existente en el combustible. Si es elevada, puede indicar gran cantidad de agua; si la masa específica es muy baja, indica la presencia de componentes livianos, como metanol y aldehídos, los cuales pueden causar más polución al medio ambiente. Como los motores son ajustados considerando el poder calorífico y, en consecuencia, el contenido energético por litro de combustible abastecido, la densidad es una propiedad que debe ser monitoreada continuamente en diferentes etapas de la distribución del producto.

e) Grado alcohólico

Además de reflejar el grado de pureza del etanol, permite evaluar especialmente la presencia de agua, que es soluble en el etanol e incolora, pero que presenta elevada densidad

f) Grado de hidrocarburos

Refleja el grado de contaminantes orgánicos no oxigenados, principalmente la gasolina o los solventes petroquímicos que pueden contaminar el AEAC durante el manejo, cuando se comparten equipos, tanques u otros ductos. Ese parámetro garantiza el grado de etanol adecuado en el AEAC.

g) Grado de etanol

Este ensayo es importante cuando existe la posibilidad de que haya otros alcoholes además del etanol. Es un análisis que se debe realizar en condiciones especiales, por ejemplo, cuando se sospecha de la presencia de metanol o de alcoholes superiores. No debe ser, por lo tanto, un análisis de rutina que es útil para la identificación y cuantificación de alcoholes, enfocando especialmente el etanol.

h) Grado de iones cloruro, sulfato, hierro, sodio

La presencia de estos iones aumenta la conductividad del AEAC y reflejan el poder corrosivo del etanol, especialmente el cloruro, que es muy agresivo a los aceros utilizados en los motores y otras piezas en contacto con el combustible. El ion hierro delata la presencia de óxido de hierro, debido a los procesos corrosivos en equipos y líneas de transporte y almacenamiento, lo que puede causar obstrucciones en las partes móviles de los motores. El elevado grado de sodio puede indicar el uso de base (NaOH) para la neutralización de la acidez del etanol, cuando se usa, por ejemplo, ácido sulfúrico para ajustar el pH en la preparación de la mezcla de fermentación.

i) Grado de los iones de cobre

Este metal tiene especial importancia, dado que muchos equipos de fermentación y de destilación del etanol pueden ser confeccionados en cobre, metal que es fácilmente transportado por el AEAC. Cuando es agregado a la gasolina, catalizará las reacciones de oxidación de la formación de goma (producto macromolecular proveniente de la polimerización de olefinas), que es un material de carácter polimérico, capaz de depositarse y obstruir filtros y el circuito de distribución de combustible, comprometiendo el funcionamiento de los automóviles.

Las propiedades anteriormente citadas deben ser prioritariamente reglamentadas por normas internacionales ASTM (American society for Testing and Materials) y NBR (Normas Brasileiras) de la ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) como muestra el cuadro 1.

Cuadro 1
ESPECIFICACIONES DEL ALCOHOL ETÍLICO ANHIDRO COMBUSTIBLE – AEAC

Característica	Unidades	Método		Especificación
		ASTM	ABNT/NBR	
Aspecto	-	Visual		Límpido y exento de impurezas
Color	-	Visual		Incoloro
Acidez Total (como ácido acético)	Mg/l	D 1613	9866	30 máx.
Conductividad Eléctrica	μS/m	D 1125	10547	500 máx.
Masa Específica A 20 °C	kg/m ³	D 4052	5992	791,5 máx.
Grado alcohólico	° INPM	-	5992	99,3 mín.
Grado de Hidrocarburos	% vol	-	13993	3 máx.
Ion Cloruro	Mg/kg	D 512 ^{a/}	10894/10895	1,1
Grado de etanol	% vol	D 5501 ^{b/}	-	99,3 mín.
Íon Sulfato	Mg/kg	-	10894/12120	4,3 máx.
Hierro	Mg/kg	-	11331	5,5 máx.
Sodio	Mg/kg	-	10422	2,2 máx.
Cobre	Mg/kg	-	10893	0,07 máx.

Fuente: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (s/f), Resolução da ANP No. 36 de 6/12/2005.

a/ Procedimiento C y modificación constante en la ASTM D 4806.

b/ Solicitado cuando el alcohol no es producido por vía fermentativa partiendo de la caña de azúcar o cuando existe la posibilidad de contaminación con otro alcohol.

Las características constantes del cuadro 1 deberán ser determinadas de acuerdo con la publicación más reciente de los métodos de ensayo que se listan en el cuadro 2.

Cuadro 2
MÉTODOS DE ENSAYO PARA CARACTERIZACIÓN DEL ALCOHOL ETÍLICO ANHIDRO
COMBUSTIBLE – AEAC

MÉTODO	TÍTULO
NBR 5992	Determinação da massa específica e do teor alcoólico do Álcool Etílico e suas misturas com água. Determinación de la masa específica y del grado alcohólico del Alcohol Etílico y sus mezclas con agua.
NBR 9866	Álcool Etílico – Verificação da alcalinidade e determinação da acidez total. Alcohol Etílico – Verificación de la alcalinidad y determinación de la acidez total.
NBR 10422	Álcool Etílico – Determinação do Teor de Sódio por Fotometria de Chama. Alcohol Etílico – Determinación del Grado de Sodio por Fotometría de Llama.
NBR 10547	Álcool Etílico – Determinação da Condutividade Elétrica. Alcohol Etílico – Determinación de la Conductividad Eléctrica.
NBR 10893	Álcool Etílico – Determinação do Teor de cobre por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Alcohol Etílico – Determinación del Grado de cobre por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
NBR 10894	Álcool Etílico – Determinação dos íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica. Alcohol Etílico – Determinación de los iones cloruro y sulfato por cromatografía iónica.
NBR 10895	Álcool Etílico – Determinação do teor de íon cloreto por técnica potenciométrica. Alcohol Etílico – Determinación del grado de ion cloruro por técnica potenciométrica.
NBR 11331	Álcool Etílico – Determinação do teor de ferro por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Alcohol Etílico – Determinación del grado de hierro por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
NBR 12120	Álcool Etílico – Determinação do teor de sulfato por volumetria. Alcohol Etílico – Determinación del grado de sulfato por volumetría.
NBR 13993	Álcool Etílico – Determinação do teor de hidrocarbonetos. Alcohol Etílico – Determinación del grado de hidrocarburos.
ASTM D 512	Chloride Ion in Water. Ion Cloruro en Agua.
ASTM D 1125	Electrical Conductivity and Resistivity of Water. Conductividad Eléctrica y Resistividad del Agua.
ASTM D 1613	Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer and Related Products. Acidez en Solventes Volátiles e Intermediarios Químicos Usados en Pintura, Barniz, Laca y Productos Relacionados.
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. Densidad y Densidad Relativa de los Líquidos por Medidor Digital de Densidad.
ASTM D 5501	Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gás Chromatography. Determinación del Contenido de Etanol del Etanol Combustible Desnaturalizado por Cromatografía de Gas.

Fuente: Elaboración propia.

II. ESPECIFICACIONES DEL GASOHOL (GASOLINA + ETANOL)

1. Importancia de cada propiedad

Deberá ser agregado un grado del 10% (V/V) de etanol anhidro combustible, conforme a lo indicado en estudios preliminares ya realizados (Horta Nogueira, 2004 y 2005). Se sabe que grados de hasta 10% causan menos impacto sobre las gomas y las conexiones utilizadas en los circuitos de combustibles de los automóviles, además de alterar menos la corrosión de la gasolina.

La experiencia brasileña demostró que los automóviles más antiguos que utilizan carburadores, podrán usar sin problemas una mezcla con grado máximo del 5% de bioetanol. Este valor no debe ser superior, principalmente, porque esos automóviles tienen muchos componentes de aluminio, que son atacados por el etanol.

Por otra parte, para los automóviles más modernos se recomienda un grado máximo del 10% para que no haya un impacto en la flota. Esto se debe a que, si bien estos automóviles están fabricados con materiales más resistentes (aceros con tratamientos superficiales, aceros especiales, plásticos de ingeniería etc.), poseen tecnología de inyección electrónica. Si el grado de alcohol es superior al 10%, habrá necesidad de ajustar la razón estequiométrica aire/combustible. En el caso de Brasil, donde el grado de alcohol es superior al 20%, los automóviles a gasolina ya salen de fábrica con este ajuste, y en el caso de los automóviles Flex, este ajuste se hace continuamente debido a la tecnología existente. Considerando todos estos aspectos, se cree que un grado de 10% es adecuado. Países como Estados Unidos, Canadá y Suecia entre otros ya lo han implementado.

A continuación se presentan las propiedades que deben ser monitoreadas, así como también su importancia y su efecto en la gasolina, en el medio ambiente y en el funcionamiento de los automóviles.

a) **Color**

Las alteraciones en el color del combustible pueden ocurrir debido a la presencia de contaminantes o debido a la oxidación de compuestos inestables presentes en él, como olefinas y sustancias nitrogenadas. La adición de colorantes y marcadores también puede modificar mucho esta propiedad, lo que debe ser considerado en las especificaciones del producto.

b) **Aspecto**

Indicación visual de la calidad y de la posible contaminación del producto. La gasolina debe presentarse límpida y exenta de materiales en suspensión, como agua, polvo, óxido de hierro, etc. ya que la presencia de éstos pueden reducir la vida útil de los filtros y de la inyección electrónica de los vehículos, perjudicando el funcionamiento del motor.

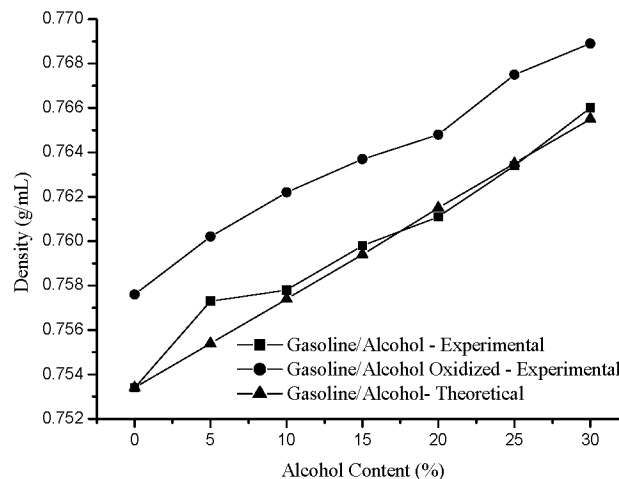
c) Grado de AEAC

La adición de alcohol contribuye a elevar el octanaje del combustible, por eso las gasolinas formuladas con etanol pueden contener cantidades menores de compuestos aromáticos que también elevan esa propiedad. Este aspecto tiene relevancia ambiental, pues las gasolinas aromáticas emiten hidrocarburos con quema incompleta que no son fácilmente oxidados en los conversores catalíticos de los automóviles. La acción como *booster* de octanaje es más perceptible cuanto más alifática es la gasolina regular (Silva y otros, 2005; y Pereira, 2003). El etanol, además de reducir la emisión de monóxido de carbono y productos de quema incompleta eleva la presión de vapor de la gasolina cuando se mezcla hasta en un 5% de este alcohol, lo que tiende a estabilizarse en valores superiores al 5% (Silva y otros, 2005). El etanol no altera significativamente el período de inducción de la gasolina, ya que no es fuente generadora de goma ni interfiere en la estabilidad de la gasolina (Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003). El grado de etanol es una propiedad fácilmente medible y puede ser determinada *in situ*, en diferentes fases de la distribución del producto.

d) Masa específica a 15° C

Es la densidad del gasohol e indica posibles adulteraciones con productos más livianos o más pesados. Es una propiedad bastante influenciada por la composición de la gasolina, ya que cuando es formulada con compuestos más pesados, como los aromáticos, este parámetro se eleva. Cuando más alto es el grado de etanol, normalmente mayor es la densidad del gasohol, conforme se muestra en el gráfico 1 (Pereira y Duarte Pasa, 2005; y Pereira, 2003), ya que éste presenta una densidad de 0,79 g/ml y la gasolina posee valores promedio de 0,75 g/ml. En las gasolinas envejecidas, la masa específica es elevada debido a la formación de goma o barniz (gráfico 1) que se compone de moléculas de grandes cadenas carbónicas que tienden a precipitarse, separándose del producto. La goma se forma cuando los compuestos olefinicos presentes en la gasolina sufren reacción de oxidación por el oxígeno del aire o reaccionan entre sí, o con otros hidrocarburos, en presencia de luz o calor.

Gráfico 1
EFFECTO DEL GRADO DE ALCOHOL EN LA DENSIDAD DE LA GASOLINA REGULAR
Y DE LA GASOLINA REGULAR ENVEJECIDA

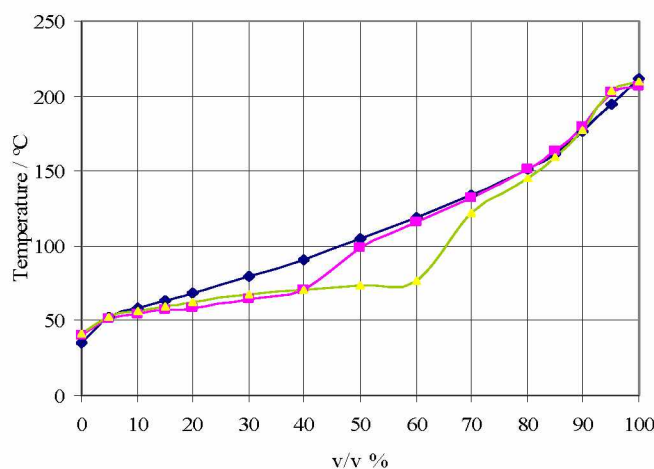


Fuente: Pereira y Pasa, 2005; Pereira, 2003

e) Curva de destilación

La curva de destilación indica la capacidad de volatilización de las fracciones de la gasolina ya que muestra el porcentaje de los volúmenes que pasan de la fase líquida a la fase vapor a medida que se eleva la temperatura de ese combustible. La gasolina es una mezcla de centenas de sustancias, así, los compuestos más volátiles (normalmente con menos masa molar) destilan en temperaturas menores y los más pesados en temperaturas más elevadas. Por lo tanto, se trata de un ensayo bastante útil para detectar adulteraciones de combustibles, ya que su composición se altera cuando sufre la adición de solventes adulterantes. La adición de etanol afecta especialmente las temperaturas más bajas de destilación, como muestra el gráfico 2.

Gráfico 2
EFEECTO DEL GRADO DE ALCOHOL EN LA CURVA DE DESTILACIÓN DE LA GASOLINA BRASILEÑA (48% SATURADOS, 27% OLEFÍNICOS Y 25% DE AROMÁTICOS), GRADO DE ETANOL: 0% (CURVA AZUL), 10% (CURVA ROSA), 25% (CURVA VERDE)



Fuente: Elaboración propia.

Algunas temperaturas de la curva de destilación son especialmente críticas y precisan ser monitoreadas para garantizar un buen rendimiento del motor del vehículo, a saber: **Destilación – Temperatura de evaporación del 10% del volumen inicial:** Garantiza que la gasolina posea una cantidad mínima de fracciones leves que se vaporizan y se queman con facilidad a la temperatura de partida a frío del motor, facilitando el comienzo del funcionamiento del vehículo. Una concentración muy alta puede dificultar el arranque en caliente y perjudicar el funcionamiento del vehículo debido a la generación de burbujas en la línea de combustible. **Destilación – Temperatura de evaporación del 50% del volumen inicial:** Esta fracción genera una cantidad de energía superior a la proporcionada por las fracciones más livianas, y contribuye a que el motor entre en régimen de operación permanente; es muy influenciada por el agregado de etanol. **Destilación – Temperatura de evaporación del 90% del volumen inicial:** La limitación de esa temperatura tiene como objetivo minimizar la formación de depósitos en la cámara de combustión y en las velas de ignición, lo que ocurre si la temperatura es muy alta. La porción de combustible que no quema tiende a pasar al cárter del motor, lavando el cilindro y contaminando el aceite lubricante. Los hidrocarburos pesados proporcionan potencia y

contribuyen para la economía de combustible, pero la presencia de estos debe ser limitada, pues son difíciles de vaporizar y quemar. **Destilación – Temperatura del punto final de ebullición:** Los valores no deben ser elevados para no provocar depósitos, carbonizaciones, dilución del aceite del cárter y aumento de emisiones.

f) Octanaje – método investigación -RON

En inglés “Research Octane Number” es una medida del número de golpeteos de la válvula del motor cuando éste es alimentado con el combustible en estudio. El resultado obtenido para la muestra en análisis es comparado con los resultados obtenidos en una escala de cero a cien (octanaje cero a octanaje cien). El cero de la escala se obtiene cuando el motor de prueba usa el 100% de n-heptano y el cien de la escala, cuando se usa el 100% de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano). Las mezclas binarias conducen a valores intermediarios de la escala. El motor es patrón del tipo CFR (Cooperative Fuel Research), y puede simular condiciones suaves de manejo (**RON**), como en el caso de una recta, o condiciones severas (**MON – Motor Octane Number**), como cuando se sube una cuesta. La escala se construye de forma análoga, utilizando el número de golpeteos de válvula obtenidos cuando se utiliza n-heptano e iso-octano para obtener los extremos de la escala y mezclas binarias, para obtener los puntos internos.

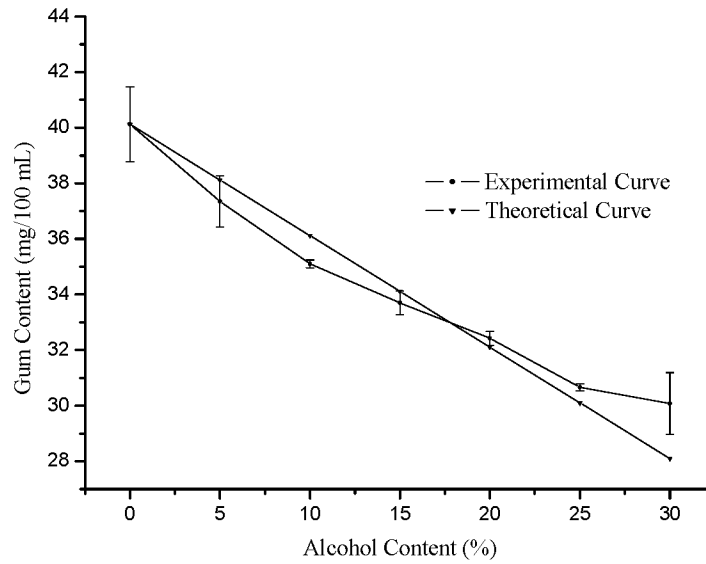
g) IAD – Índice anti-detonante

Mide el desempeño real de la gasolina en campo, pues es el promedio entre el MON (octanaje medido en condiciones severas, subida, tránsito pesado etc.) y el RON (octanaje en condiciones suaves), o sea $IAD = (MON + RON)/2$. Para motores de alta compresión, las gasolinas regulares presentan valores inferiores de octanaje que los de las gasolinas especiales tipo Premium. El IAD puede ser estimado utilizando técnicas estadísticas asociadas a la espectroscopía en la región del infrarrojo por medio de correlaciones que permiten predecir muchos parámetros. Se utilizan analizadores portátiles cuya eficacia depende de la consistencia de los bancos de datos, los cuales deben ser representativos de las gasolinas de aquella región de colecta. Las gasolinas con mayores grados de aromáticos presentan un octanaje más elevado (Silva y otros, 2005) y estudios muestran que el etanol puede ser usado como un *booster* del octanaje (Silva y otros, 2005; y Pereira, 2003).

h) Grado de goma

Indica la cantidad de goma (barniz) formada como consecuencia de las reacciones naturales de oxidación entre los hidrocarburos insaturados (olefinas) presentes en la gasolina, resultado de la acción del aire y del calor. Las reacciones ocurren por mecanismo radicalar por la acción de hidroperóxidos (Pereira, 2003; y Pereira y Pasa, 2006). La goma puede provocar depósitos y obstrucciones indeseables. La adición de etanol mejora esta propiedad ya que estudios realizados (Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003) indicaron que el alcohol no forma barniz debido a que es un solvente para la goma oriunda de la gasolina. Es decir, cuando se tiene 10% de etanol y 90% de gasolina, la goma presente en el gasohol proviene sólo del 90% de masa del derivado petroquímico, y es diluida por el 10% ‘inerte’ del etanol. El gráfico 3 muestra el efecto de la reducción de goma por la adición de etanol, conforme a lo descrito por Pereira y Pasa, 2005.

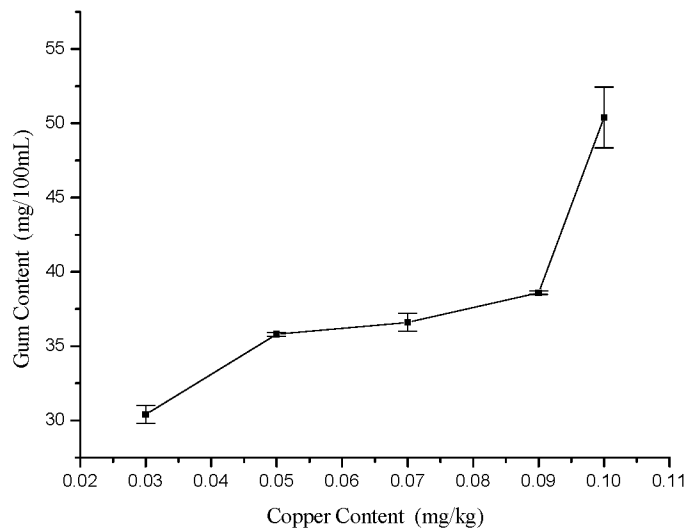
Gráfico 3
EFFECTO DEL GRADO DE ETANOL EN EL GRADO DE GOMA DE MEZCLAS DE GASOLINA
BRASILEÑA Y BIOETANOL



Fuente: Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003.

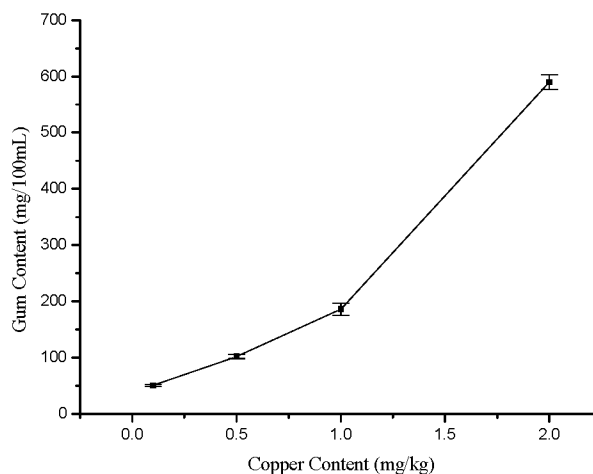
El grado de goma se eleva mucho con el aumento del grado de cobre en el etanol y, consecuentemente, en la gasolina, como muestran los gráficos 4-A y 4-B, pues este metal funciona como catalizador de las reacciones radicales de polimerización.

Gráfico 4-A
EFFECTO DEL GRADO DE COBRE (0 A 0,1 MG/KG) EN EL GRADO DE GOMA DE MEZCLAS
DE GASOLINA BRASILEÑA Y BIOETANOL



Fuente: Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003.

Gráfico 4-B
EFEECTO DEL GRADO DE COBRE (0,1 A 2,0 MG/KG) EN EL GRADO DE GOMA
DE MEZCLAS DE GASOLINA BRASILEÑA Y BIOETANOL

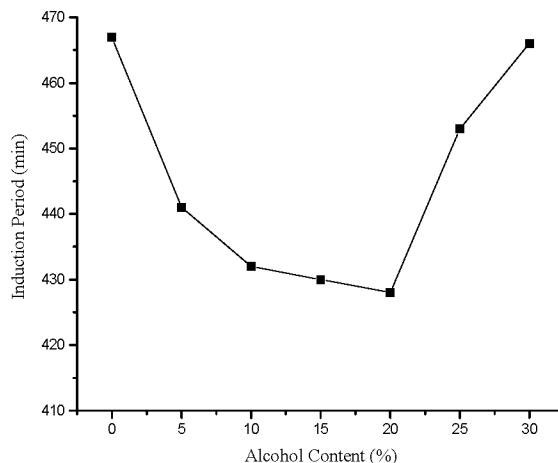


Fuente: Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003.

i) Estabilidad a la oxidación - Período de inducción a 100 °C

Determina el tiempo que la gasolina puede ser almacenada sin oxidación y consecuentemente sin formación de goma. Se puede considerar que 60 minutos de período de inducción presupone un almacenaje de un mes (30 días), sin formación de goma. Indica, por lo tanto, el período y la vida útil de la gasolina y su validez. Estudios realizados mostraron que no hay influencia significativa del grado de alcohol en este parámetro (Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003) según muestra el gráfico 5, pues la goma formada proviene de la gasolina, específicamente de las olefinas que contiene. Cabe destacar que el período de inducción es un parámetro cinético, y este tiempo debe ser superior cuanto más alto es el grado de etanol (menor grado de olefinas), lo que no fue observado experimentalmente en los estudios de envejecimiento acelerado. La variación presentada en el gráfico 5 está en el error experimental (máximo de 8%) de la medida y no es significativa.

Gráfico 5
EFEECTO DEL GRADO DE ETANOL EN EL PERÍODO DE INDUCCIÓN DE MEZCLAS DE GASOLINA
BRASILEÑA Y BIOETANOL



Fuente: Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003.

j) Presión de vapor

La presión de vapor evalúa la tendencia de la gasolina a evaporarse. Debe ser suficientemente alta para garantizar el arranque fácil del motor, pero no tan alta que contribuya a interrumpir el paso de combustible al sistema de alimentación. Una presión de vapor muy alta significa presencia de muchos hidrocarburos volátiles y provoca el mal funcionamiento del motor. Las gasolinas con presión de vapor muy alta tienden a provocar pérdidas mayores por evaporación, con impacto negativo sobre el medio ambiente. Durante el invierno, cuando la temperatura ambiente es baja, se admite usar combustibles de elevada presión de vapor, debido a que la vaporización es menos efectiva. La presión de vapor aumenta cuando se adicionan grados de etanol de 0% a 5%, manteniéndose prácticamente estable para grados más elevados (Silva y otros, 2005; y Pumphrey y otros, 2000).

k) Corrosión en tira de cobre a 50°C

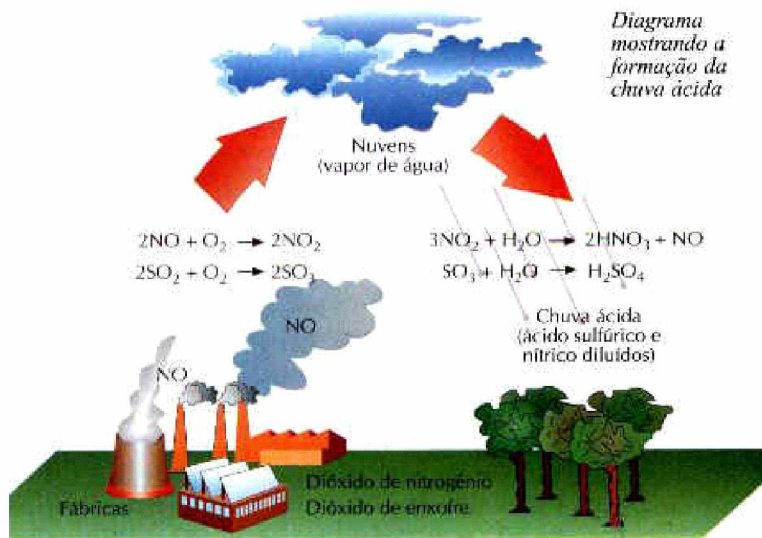
Verifica la tendencia a la corrosión en las partes metálicas del motor, pues los metales como el cobre y la plata son muy sensibles al ataque del azufre presente en la composición de la gasolina. Puede ser afectada por el alcohol si éste tiene compuestos básicos o ácidos como contaminantes.

l) Azufre (% masa)

Parámetro importante que debe ser controlado para evitar la acción corrosiva en el motor, el deterioro del aceite lubricante y la formación de gases tóxicos en las emisiones contaminantes (SO_x). Los óxidos, al ser lanzados a la atmósfera, se oxidan formando ácido sulfúrico, que retorna a la corteza terrestre como lluvia ácida, capaz de atacar monumentos históricos y perjudicar la flora y

la fauna, como muestra la figura 1. El petróleo y sus derivados contienen compuestos de azufre, lo que no ocurre con el bioetanol que diluye el azufre presente en la gasolina regular. Hay una tendencia mundial a adoptar tecnologías que minimicen la emisión de azufre para la atmósfera.

Figura 1
ESQUEMA QUE MUESTRA LA FORMACIÓN DE LLUVIA ÁCIDA A PARTIR DE NO_x Y SO_x



m) Benceno

Debe ser controlado, pues es cancerígeno y puede traer problemas de salud a quienes manipulan los combustibles. Forma parte de los hidrocarburos aromáticos que componen la gasolina, pero no se encuentra en el AEAC, de modo que la adición de bioetanol servirá para diluirlo y reducir su impacto.

n) Plomo

Posee elevada toxicidad y es un envenenador de los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos. El plomo tampoco es encontrado en el alcohol etílico. De manera análoga a lo que sucede en el benceno, por lo que el bioetanol también presentará un efecto positivo de diluyente del plomo. Debe ser controlado en las emisiones de los automóviles.

o) Grado de aromáticos

Expresa la cantidad de compuestos aromáticos (anil bencénico) presentes en la gasolina o gasohol. Estos compuestos le dan al combustible una buena resistencia a la detonación, presentando elevado octanaje. Entre las sustancias aromáticas destacan el benceno, el tolueno y el xileno, siendo el primero, como ya se ha mencionado antes, muy tóxico. Los aromáticos generan gran cantidad de humo y depósitos de carbono durante la quema en el motor. También pueden ocasionar corrosión en algunos componentes de plástico y goma en los vehículos.

p) Grado de olefinas

Indica la concentración de hidrocarbonatos de doble ligación carbono-carbono. Estas moléculas son responsables de la inestabilidad química de la gasolina, debido a que las olefinas reaccionan entre sí y con otros hidrocarbonatos cuando se encuentran en presencia de oxígeno, luz o calor, formando macro moléculas (goma). La goma cambia el color de la gasolina a un color naranja oscuro y ocasionando depósitos de residuos en los motores, lo que es indeseable. Además de los grados de aromáticos y olefinas presentes en la gasolina o gasohol, hay también el grado de los compuestos saturados, que indican la cantidad de hidrocarbonatos saturados de cadena carbónica linear o cíclica (parafinas y nafténicos).

2. Especificaciones de la mezcla etanol/ gasolina-gasohol

Las especificaciones sugeridas para el gasohol (con 10% de etanol) son basadas en los parámetros de la gasolina regular en vigencia, en las tendencias mundiales y en la experiencia brasileña, país líder en el uso de la mezcla bicomcombustible etanol/gasolina. Estas especificaciones, así como lo propuesto para la gasolina regular, son presentadas en el cuadro 3.

Se debe destacar que la gasolina regular está exenta de etanol y el gasohol es la mezcla de gasolina regular con bioetanol. La propuesta presentada aquí toma como base la especificación de la gasolina regular armonizada vigente en los países de América Central. Se trata de una complementación de la especificación en vigencia. Creemos que es posible y ventajoso trabajar con una sola especificación para los distintos países de América Central, por diversos motivos. Esta propuesta se basa en que la amplitud climática de estos países es similar a la amplitud climática de Brasil, un país continental, que también trabaja con una sola especificación para la gasolina regular y una sola especificación para el gasohol. Conviene resaltar que en Brasil también existe una especificación para la gasolina de alto octanaje (Premium), pero este producto tiene menor importancia debido al bajo volumen comercializado.

Otra importante ventaja de trabajar con una sola especificación es la posibilidad de tener un mercado unificado, que permite el movimiento de combustibles de acuerdo a la ley de la oferta y la demanda, lo que puede ser bastante estratégico para garantizar precio y abastecimiento. Desde el punto de vista técnico, como las especificaciones involucran amplios límites para los diferentes parámetros, estas son adecuadas para una gran variedad de gasolinas y alcoholes a ser producidas con tecnologías diferentes en diversos países sin comprometer el desempeño de estos combustibles.

Cuadro 3
ESPECIFICACIONES DEL GASOHOL (GASOLINA REGULAR + 10% DE AEAC)
Y DE LA GASOLINA REGULAR

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	MÉTODO		ESPECIFICACIÓN			
		ASTM	ABNT/NBR	GASOHOL	REGULAR		
Aditivos	-	-		Reportar	Reportar		
Aspecto	-	Visual		Límpido y exento de impurezas	No se aplica		
Color	-	Visual		De incoloro a amarillento	Anaranjado		
Gravedad API a 15,56 °C (60 °F)	°API	D-287	7148	Reportar	Reportar		
Densidad a 15 °C	kg m ⁻³	D-1298 D-4052					
Alcohol Eílico Anhidro Combustible- AEAC	% vol.		13992	10±1	Cero		
<u>Destilación:</u>							
Punto Inicial Ebullición	°C	D86	9619	Reportar	No se aplica		
10 % recuperados							
50% recuperados	°C					65 máx.	65 máx.
90% recuperados	°C					110 máx.	77-121
Punto Final Ebullición	°C					190 máx.	190 máx.
Residuo	°C					225 máx.	225 máx.
	% vol			2,0 máx.	2,0 máx.		
Número de octanos: RON	-	D2699 D2700	MB457	90,0 mín.	88,0 mín.		
Índice Antidetonante IAD= (RON + MON)/2	-	D2699 D2700	MB457	85,0 mín.	83,0 mín.		
Presión de Vapor REID a 37,8 °C	KPa (psi)	D323		69, máx.	69, máx.		
Goma Actual Lavada	mg/100 ml	D381	14525	4,0 máx.	4,0 máx.		
Estabilidad a la oxidación. Tiempo de descomposición	Minutos	D525	14478	240 mín.	240 mín.		
Corrosión en tira de cobre, 3h, 50 °C	-	D 130	14359	Nº 1, máx.	Nº 1, máx.		
Contenido de azufre total	% masa	D 2622		0,10 máx.	0,10 máx.		
Prueba Doctor o Azufre Mercaptano	- % masa	D-4952 D 3227		Negativa 0,003 máx.	Negativa 0,003 máx.		
Contenido de Plomo	g/L	D 3237		0,012 máx.	0,013 máx.		
Contenido de Benceno	% vol.	D 3606 D 6277		1,5 máx.	Reportar		
Contenido de Aromáticos	% vol.	D 1319		Reportar	Reportar		
Contenido de Olefinas	% vol.	D 1319		Reportar	Reportar		
Oxígeno	% vol.	D 4815		Reportar	Reportar		

Fuente: Elaboración propia.

Algunos aspectos relevantes de estas especificaciones que deben ser considerados son:

- En algunos países pueden ser adicionados colorantes y marcadores de color a la gasolina, lo que deberá tenerse en cuenta al analizar el color.

- Si bien la presión de vapor se eleva con la adición del etanol, se debe especificar una presión máxima de 69 kPa (para 10% de etanol) a fin de proteger el medio ambiente, lo que es una tendencia mundial. Obsérvese que al proponer un límite de 69Kpa para el gasohol con 10% de etanol, se considera posible usar gasolina más volátil que la usada en Brasil. Este país utiliza el mismo límite de 69 KPa, pero con adición del 25% de etanol, solvente que eleva este parámetro. Esto fue propuesto para ser coherente con la especificación de la gasolina regular en vigencia en los países de América Central, conforme muestra el cuadro 3. Podría ser interesante reducir el límite de la gasolina de los países de América Central a 62Kpa, o seguir el ejemplo de Brasil, en donde el parámetro es evaluado sólo en el gasohol.
- También se admite un aumento de 7 kPa durante el invierno en algunos estados, cuando la temperatura promedio varía de 5 a 15°C (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, s/f, portaria 309). Se cree que esta flexibilización también puede ocurrir en los países de América Central con esta misma variación de temperatura promedio durante el invierno.
- Se puede hacer un razonamiento análogo al propuesto para la presión de vapor, para el índice antidetonante (IAD). La evaluación de este parámetro en la gasolina regular en Brasil debe tener un valor mínimo de 87, con 25% de etanol (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, s/f, portaria 309, ya que no hay un valor especificado para la gasolina pura. Para los países de América Central se sugiere mantener el valor de 83 min. para la gasolina regular o proponer sólo una evaluación del gasohol (con 10% de etanol), con un valor mínimo de 85 (véase el cuadro 3).
- En el caso del período de inducción, para el gasohol (10% de etanol) fue considerado el mismo valor de 240 min. en vigencia para la gasolina regular (véase el cuadro 3), ya que estudios de envejecimiento acelerado (Pereira y Pasa, 2005; y Pereira, 2003) mostraron que el etanol prácticamente no influencia este parámetro. Este período de inducción equivale a un almacenaje de cuatro meses, pues por cada 60 min. de período de inducción medido, se estiman 30 días de stock sin formación de goma, como expresado anteriormente.
- Una alteración significativa ocurre en la destilación, especialmente en el T50%, pues se cree que no hay necesidad de especificar una banda y sí un valor máximo de 110 °C, ya que la adición de etanol desplaza la curva de destilación hacia abajo y ya se especifica una banda de temperatura T50% para la gasolina regular. En Brasil, el T50% está especificado en un máximo de 120 °C para la gasolina pura y de 80 °C para la gasolina que contiene 25% de AEAC. En caso de haber interés en utilizar una banda de temperatura, se cree que 66-110 °C es la adecuada.
- Otro parámetro a ser modificado es el grado de benceno que debe ser limitado a fin de reducir problemas ocupacionales de salud e impacto ambiental. En Brasil, la gasolina pura regular debe contener como máximo 1,2% de benceno y la que contiene 25% de AEAC, 1,0%. El valor sugerido de 1,5% para el gasohol de

América Central, con 10% de etanol, es ligeramente superior, pues actualmente no existen restricciones para este parámetro. Mayor restricción implicaría el control del proceso de producción de las gasolinas, especialmente en la composición de las fracciones aromáticas, y puede restringir su abastecimiento. Se cree que se puede reducir este parámetro gradualmente de acuerdo con la realidad local. Un análisis histórico de los valores reportados para esta cuestión en los países de América Central, así como el monitoreo continuo, podría aún permitir grados de benceno cada vez menores, lo que sería una evolución.

La publicación más reciente de los métodos de ensayo que deben ser usados para determinar las propiedades correspondientes a cada ensayo se presenta en el cuadro 4.

Cuadro 4
MÉTODOS DE ENSAYO PARA CARACTERIZACIÓN DEL GASOHOL

	TÍTULO
NBR 13992	Gasolina Automotiva – Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC). Gasolina para Automóviles - Determinación del Grado de Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC).
ASTM D 4057	Standard Practice of Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. Práctica Estándar para Muestreo Manual de Petróleo y Productos de Petróleo.
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products. Método de Prueba Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Atmosférica.
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test. Método de Prueba Estándar para Detección de Corrosión en Cobre para Productos de Petróleo por la Prueba de Empañamiento de la Tira de Cobre.
ASTM D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation. Método de Prueba Estándar para Contenido de Goma en Combustibles por Evaporación de Chorro.
ASTM D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). Método de Prueba Estándar para Estabilidad de Oxidación de Gasolina (Método del Período de Inducción).
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. Método de Prueba Estándar para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por el Método del Hidrómetro.
ASTM D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption. Método de Prueba Estándar para Tipos de Hidrocarburos en Productos Líquidos de Petróleo por Absorción de Indicador Fluorescente.
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. Método de Prueba Estándar para Azufre en Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.
ASTM D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Research Method. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Investigación en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa.
ASTM D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Motor Method. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Motor en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa.
ASTM D 3237	Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Plomo en Gasolina por Espectroscopia de Absorción Atómica.
ASTM D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography. Método de Prueba Estándar para Determinación de Benceno y Tolueno en Gasolina Final para Motor y en Gasolina de Aviación por Cromatografía de Gas.
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquid by Digital Density Meter. Método de Prueba Estándar para la Densidad y Densidad Relativa de Líquidos mediante Medidor Digital.
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Azufre en Petróleo y Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.
ASTM D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenated Blends (Dry Method). Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor en Gasolina y Mezclas de Gasolina Oxigenada (Método Seco).
ASTM D 323	Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method). Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Método Reid).
ASTM D 6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Determinación de Benceno en Combustible para Motores a Chispa por Espectroscopia de Infrarrojo.

Fuente: Elaboración propia.

III. DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES ENSAYOS A SER REALIZADOS PARA EL ANÁLISIS DEL AEAC Y DEL GASOHOL

Las pruebas de calidad de los combustibles deberán ser presentadas por los fabricantes con todos los ensayos previstos en las especificaciones. En algunos casos podrán hacerse sólo los ensayos principales para un análisis más rápido.

La prioridad de estos ensayos será determinada por los órganos competentes de cada país. Sin embargo, en este trabajo, se presenta una clasificación según su importancia (alta, media y baja), considerando el impacto de cada propiedad en el desempeño de los combustibles. Esta clasificación tomó en cuenta nuestra experiencia en el trabajo de monitoreo de calidad de estos combustibles realizada en Brasil.

Conviene destacar que el muestreo de la gasolina regular y del gasohol, que debe anteceder al análisis, deberá ser realizado según la norma ASTM D 4057.

A continuación se detallan los ensayos que deben ser realizados, resaltando los más importantes.

Para la manipulación de las muestras, los ensayos deben ser hechos utilizando guantes de látex nitrílico o quirúrgicos. Pueden usarse máscaras contra vapores de hidrocarburos (COMBITOX – filtro combinado) y anteojos de protección.

Se debe prestar especial atención a la seguridad del laboratorio de análisis, que deberá contar, preferentemente, con iluminación anti-exposición, puertas contra-incendio con traba anti-pánico, extractor eficaz y extintores de incendio (CO₂ para los equipos y polvo químico).

1. Caracterización del alcohol etílico anhidro combustible (AEAC)

a) **Determinación de la masa específica y del grado alcohólico del alcohol etílico y sus mezclas con agua**

Importancia: alta

i) Referencias

- **NBR 5992**, Determinación de la masa específica y del grado alcohólico del alcohol etílico y sus mezclas con agua – método de ensayo;
- **NBR 5994**, Termómetro para alcohol y sus mezclas con agua – características;
- **NBR 5995**, Densímetro para alcohol y sus mezclas con agua – características.

ii) Definiciones y siglas

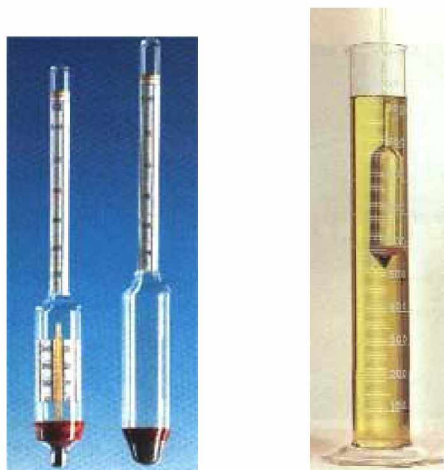
- Densidad o masa específica, masa de un líquido por unidad de volumen a 15°C y 101.325 kPa siendo la unidad patrón de medida kg/m³. Otras temperaturas de referencia pueden ser usadas para algunos productos en ciertos lugares;
- Grado alcohólico, cantidad, en gramos, de alcohol absoluto contenido en 100 gramos de mezcla hidro-alcohólica, expresada en °INPM;
- °INPM, (porcentaje de alcohol en masa o grado alcohólico INMP): cantidad en gramos de alcohol absoluto contenido en 100 gramos de mezcla hidro-alcohólica.

iii) Materiales, equipos y preparación de la muestra

- Densímetro de vidrio conforme especificación NBR 5995;
- Termómetro conforme especificación NBR 5994, escala interna, corto, graduación 0,5 °C, con lecturas entre -10 y 40 °C (250 mm de largo);
- Probeta de vidrio con diámetro mínimo de 25 mm superior al del densímetro de vidrio, con proporciones tales que permitan al densímetro fluctuar libremente sin tocar el fondo o las paredes de la misma;

Esos materiales están ilustrados en la siguiente figura:

Figura 2
DENSÍMETRO DE VIDRIO (ALCOHÓMETRO) Y PROBETA CON GASOLINA
DURANTE EL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE LA MASA ESPECÍFICA



- El ensayo de densidad (densímetro de vidrio) y Grado Alcohólico debe ser realizado con la muestra a temperatura ambiente.

iv) Metodología

- Verter la muestra en la probeta limpia y seca;

- Introducir el termómetro y utilizarlo para homogeneizar la muestra con movimientos verticales y circulares. Esperar hasta que la temperatura se estabilice y hacer la lectura. Retirar el termómetro;
- Introducir el densímetro de vidrio apropiado, limpio y desengrasado, de modo que quede flotando libremente sin tocar el fondo o las paredes de la probeta. Dar un leve giro en el densímetro y esperar la posición de equilibrio. Una vez alcanzada la posición de equilibrio, hacer la lectura observando el menisco inferior de la superficie principal del líquido, que deberá coincidir con la escala de densidad;
- Introducir el termómetro y leer nuevamente la temperatura de la muestra;
- Los valores de la densidad a 15°C pueden ser obtenidos utilizando las tablas que acompañan las normas. Para eso, se deben tener los datos de la temperatura y de la densidad leídas, obteniéndose así la densidad a 15°C;
- Con el valor de las masas específicas o de las densidades en las temperaturas de aferición del densímetro, entrar en la tabla específica y leer el grado alcohólico en ° INPM (% masa) y °GL (% volumen).

b) Conductividad eléctrica

Importancia: alta

i) Referencias

- Manual del conductímetro (en este caso marca DIGIMED, modelo DM31);
- NBR 10547, Alcohol etílico – determinación de la conductividad eléctrica;
- NBR 14340, Agua – determinación de la conductividad y de la resistividad eléctrica;
- ASTM D 1125, Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. Métodos de prueba estándar para la conductividad eléctrica y la resistividad del agua.

ii) Definiciones y siglas

- Conductancia, propiedad que mide la capacidad de conducir una corriente eléctrica y es el inverso de la resistencia eléctrica, se mide en siemens (S);
- Conductividad, conductancia medida entre las caras opuestas de un centímetro cúbico (antiguamente conocida como conductancia específica), se expresa en S cm⁻¹ ó S m⁻¹.

iii) Materiales, equipos y preparación de las muestras

- Solución patrón de conductividad;

- Conductivímetro equipado con célula de medición con constante aproximada de 0,1 cm⁻¹;
- Sensor de temperatura;
- Agua destilada para limpieza de la célula;
- Béquer para lectura de las muestras, con diámetro superior a la célula de medida;
- Béquer para descarte.
El ensayo de conductividad debe ser realizado con la muestra a temperatura ambiente.

iv) Metodología

- Conectar el conductivímetro a la toma con voltaje adecuado – verificar previamente el voltaje;
- Esperar que se estabilice, como mínimo 30 minutos, antes de realizar el ensayo;
- Presionar la tecla “ENTRA”;
- Esperar que aparezca en la pantalla:
Seleccione función
Cond. Res. Conc.
- Seleccionar “COND” y presionar “ENTRA”;
- Seleccionar “CHECK” para proceder a la verificación de la célula y presionar “ENTRA”;
- Sumergir la célula conductimétrica y el sensor de temperatura en la solución patrón de conductividad y esperar que se estabilice. Si aparece el mensaje “la célula está bien”, pasar a la verificación con el patrón;
- Si la verificación de la célula muestra el mensaje “la célula está mal”, seleccionar la función “COND” en la pantalla principal y, luego, “LECTURA” y después “CALIBRAR”, para calibrar la célula. Seguir los pasos indicados en la pantalla del equipo para insertar la célula en la solución patrón. Después de concluir la calibración, el equipo estará apto para realizar el ensayo;
- Para hacer la verificación del conductivímetro, sumergir la célula conductimétrica y el sensor de temperatura en la solución patrón de conductividad y después pasar a la lectura de las muestras. Si la lectura del patrón no está dentro de la banda esperada, ($\pm 2,0$ % de la conductividad del patrón, según la ASTM D 1125), seleccionar la función “COND” en la pantalla principal y, luego, “LECTURA” y después “CALIBRAR”, para calibrar la célula. Seguir los pasos indicados en la pantalla del equipo para insertar la célula en la solución patrón. Después de concluir la calibración el equipo estará apto para realizar el ensayo;
- El factor de corrección de la conductividad eléctrica en función de la temperatura debe ser de 2,0% °C, basado en la NBR10457.
- Lavar la célula de medición y el sensor de temperatura introduciéndolos en el béquer con la muestra.
- Descartar el contenido del béquer. Repetir este procedimiento tres veces como mínimo.

- Llenar nuevamente el béquer con una cantidad suficiente de muestra para cubrir la célula de medición.
- Esperar como mínimo 2 minutos para que se estabilice.
- Efectuar la lectura y anotar el resultado.
- Al final del día lavar la célula con agua destilada y dejarla secar.
- Para desconectarlo:

Desea desconectar el equipo?

SÍ/NO

- Seleccionar “SÌ” y “ENTRA”.
- Para dejar el equipo en el modo “STAND-BY” presionar “ENTRA”.
- OBS: Procedimientos similares deberán ser realizados para conductivímetros de otras marcas.

c) **Grado de hidrocarburos en muestras de alcohol**

Importancia: baja

i) Referencias

- NBR 13993, Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) - Determinação do teor de Hidrocarbonetos. Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC) - Determinación del grado de Hidrocarburos.

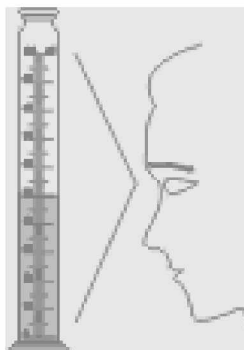
ii) Materiales, equipos y preparación de las muestras

- Solución acuosa de cloruro de sodio al 10% m/v (preparada disolviendo 100,0 g de NaCl en 1000,0 L de agua destilada);
- Probeta de vidrio calibrada de 100,0 ml, graduada en subdivisiones de 1,0 ml, con boca esmerilada y tapa;
- El ensayo de grado de hidrocarburos debe ser realizado con la muestra a temperatura ambiente.

iii) Metodología

- Colocar la muestra en la probeta previamente limpia, desengrasada y seca hasta completar 50,0 ml;
- Agregar la solución de NaCl 10% m/v hasta completar el volumen de 100,0 ml;
- Tapar la probeta. Asirla por la parte superior sobre la tapa y por la base, e invertirla 10 veces para completar la extracción del alcohol por la fase acuosa, evitando agitar vigorosamente;
- Dejar en reposo por 15 minutos, a fin de permitir la separación completa de las fases;
- Observar el volumen final de la camada acuosa, en ml, de acuerdo con la figura 3:

Figura 3
POSICIÓN ADECUADA PARA LEER EL VOLUMEN EN LA PROBETA



- Las probetas deben ser lavadas con agua y detergente neutro, utilizando un cepillo apropiado después de realizar cada ensayo. Dejarlas escurrir hasta que se sequen por completo, para ser usadas nuevamente;
- La limpieza de las probetas deberá hacerse llenándolas con solución sulfonítrica y dejándolas en remojo por dos horas;
- La solución sulfonítrica se prepara partiendo de una parte de H₂SO₄ y tres partes de HNO₃. Ésta debe ser preparada dentro de un baño de hielo, y se deben usar anteojos de seguridad y guantes nitrílicos.

iv) Resultados

- Calcular el grado de hidrocarburos según la ecuación:

$$\% \text{ hidrocarburos} = (2 A) + 1$$
 donde, A = volumen de la camada de hidrocarburos, en ml
- Cuando el volumen de la camada de hidrocarburos sea inferior a 0,5 ml anotar el resultado como $\leq 1\%$ vol;
- El resultado es obtenido en %. Si es necesario convertir a ml L⁻¹, multiplicar por 10.

d) **Aspecto y Color**

Importancia: alta

i) Materiales, equipos y preparación de la muestra

- Probeta de vidrio de 1 L ó béquer de 1 L;
- El ensayo de aspecto y color visual debe ser realizado con la muestra a temperatura ambiente.

ii) Metodología

- Homogeneizar la muestra invirtiendo el frasco tres veces sin agitar vigorosamente;
- Colocar la muestra en la probeta, o béquer, y observar la apariencia y el color de la misma.

iv) Resultados

Reportar el color de las muestras de alcohol y gasolina, de acuerdo con el cuadro 5:

Cuadro 5
COLORES DE LAS MUESTRAS A SER REPORTADAS

Anaranjada	Marrón
Amarilla	Rosa
Azul	Verde
Incolora	Roja
Ligeramente amarillenta	Otra (especificar)

Fuente: Elaboración propia.

En el ítem aspecto, reportar el resultado con una de las siguientes expresiones:

1. límpido y exento de impurezas
2. límpido y con impurezas
3. turbio y sin impurezas
4. turbio y con impurezas

e) **Densidad automática**

Importancia: alta

Se presentan instrucciones para el uso correcto del densímetro automático y la determinación de la densidad y/o densidad relativa de destilados de petróleo a temperaturas entre 15 y 35 °C, y para AEAC.

i) Referencias

- Manual del densímetro automático (en este caso, marca Anton Paar, modelo DMA 4500);
- ASTM D 4052, Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. Método de prueba estándar para la densidad y densidad relativa de líquidos mediante medidor digital.

ii) Definiciones y siglas

- Densidad o masa específica, masa de un líquido por unidad de volumen a 15°C y 101,325 kPa con la unidad patrón de medida en kg/m³. Otras temperaturas de referencia pueden ser usadas para algunos productos en ciertos lugares;
- Densidad Relativa, razón entre la masa de un determinado volumen de líquido a una temperatura específica y la masa de igual volumen de agua pura a la misma o diferente temperatura. Ambas temperaturas deben ser explicitadas, por ejemplo: 20/4°C.

iii) Materiales, equipos y preparación de la muestra

- Densímetro automático conforme especificado en el ítem 6.1 de la Norma ASTM D 4052;
- Jeringas de capacidad igual o superior a 2 ml, adaptables al equipo, para inyección de la muestra;
- Jeringa de 2 ml, como mínimo, adaptable al densímetro;
- Alcohol y acetona para limpiar la célula;
- La figura 4 es una ilustración del densímetro usado en el ensayo.

Figura 4
DENSÍMETRO AUTOMÁTICO (MARCA ANTON PAAR) USADO PARA DETERMINAR LA MASA ESPECÍFICA DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS



- Las muestras de gasolina deben ser mantenidas a temperatura igual o inferior a 10°C, y el frasco sólo debe ser abierto en el momento de comenzar el ensayo, debiendo ser tapado inmediatamente después, para evitar pérdidas por evaporación de los materiales más volátiles;
- Las muestras de alcohol deberán estar a temperatura ambiente.

iv) Metodología

1) Preparación del equipo

- Conectar el densímetro en la toma de voltaje adecuada;
- Oprimir el botón localizado en la parte posterior inferior izquierda del equipo;
- El aparato deberá permanecer conectado para estabilizarse por un mínimo de 30 minutos antes de iniciar los ensayos;
- Verificar si en la pantalla principal aparece la densidad del aire, $0,0011 \text{ g ml}^{-1}$, indicando que la célula de medición del densímetro está seca. Si la tela presenta una densidad diferente del valor indicado arriba, se deberá realizar una limpieza. Para esto, es necesario inyectar acetona en la célula y conectar la manguera de la bomba de aire en el orificio de entrada de muestra del densímetro. Conectar la bomba presionando la tecla "PUMP";
- Esperar aproximadamente 2 minutos, desconectar la bomba de aire y presionar nuevamente la tecla "PUMP";
- Esperar hasta que aparezca la densidad del aire ($0,0011 \text{ g ml}^{-1}$);
- Verificar el volumen del frasco de descarte adaptado al equipo. Si está lleno, verter el contenido del frasco en el galón de descarte apropiado;
- Al concluir el análisis, limpiar el aparato siguiendo las instrucciones anteriores y desconectarlo.

2) Ensayo de Densidad

- La muestra debe ser homogeneizada, invirtiendo el frasco tapado, sin agitar vigorosamente, tres veces;
- Certificarse de que el equipo está programado para la temperatura del ensayo;
- Utilizando la jeringa, inyectar la muestra en el tubo de muestras limpio y seco;
- Observar el tubo de muestras cuidadosamente, asegurándose de que no haya burbujas;
- Esperar que la temperatura se estabilice;
- El resultado del ensayo será mostrado en la pantalla del equipo;
- Anotar el resultado en la hoja de resultados de la muestra;
- Cada vez que se cambie el tipo de combustible a ser analizado, limpiar la célula con alcohol y acetona.

v) Resultados

- En el resultado de la densidad, informar la temperatura del ensayo y la unidad. Por ejemplo: densidad a $20 \text{ }^\circ\text{C} = 0,8765 \text{ g cm}^{-3}$ (para gasolina, se usan unidades de g cm^{-3} , en cambio, el alcohol generalmente se expresa en kg m^{-3});

- En el resultado de la densidad relativa, informar ambas temperaturas: la de referencia y de ensayo. El resultado queda sin unidad. Ejemplo: densidad relativa 20/20 °C = 0,8765;
- Reportar el resultado con cuatro decimales.

f) Acidez total

Importancia: media

i) Referencias

- NBR 9866, Álcool etílico - Verificação da alcalinidade e determinação da acidez total. Alcohol etílico - Verificación de la alcalinidad y determinación de la acidez total.

ii) Materiales y equipos

- Microbureta de 2 ml, graduación de 0,01ml;
- Pipeta volumétrica de 50 ml;
- Erlenmeyer de 250 ml;
- Solución de hidróxido de sodio 0,02 N padronizada;
- Solución indicadora de α naftolftaleína 0,1 % en alcohol etílico 70% v/v.

iii) Metodología

- Colocar 50 ml de agua en el erlenmeyer y agregar 3 gotas del indicador α naftolftaleína y neutralizar con solución de hidróxido de sodio 0,02N;
- Pipetar 50ml de la muestra previamente homogeneizada para el erlenmeyer, agitar y observar el color de la solución. Considerar la permanencia del color azul como indicación de alcalinidad en la muestra;
- Titular con solución de NaOH 0,02N, en caso de que la solución quede incolora, hasta que aparezca el color azul claro. Anotar el volumen consumido;
- La muestra es considerada alcalina (positiva) si permanece de color azul;
- Si la solución permanece incolora (alcalinidad negativa) la acidez deberá calcularse así:

$$A = 1200 N V$$

donde: A = acidez expresada en ácido acético, en etanol
 N= concentración del hidróxido de sodio (mol/L)
 V= Volumen de la solución de NaOH (en ml)

g) Grado de Cobre

Importancia: media

i) Referencias

- NBR 10893, Álcool etílico - Determinação do teor de cobre por espectrofotometria de absorção atômica. Alcohol etílico - Determinación del grado de cobre por espectrofotometría de absorción atómica.

ii) Materiales y equipos

- Espectrofotómetro de absorción atómica con llama a 324,8 nm;
- Lámpara de cátodo hueco de cobre;
- Balanza analítica con sensibilidad de 0,1 mg;
- Pipetador automático 25 µL;
- Balones volumétricos de 100 ml, 500 ml y 1000 ml;
- Pipeta volumétrica de 100 ml;
- Bastón de vidrio y piseta;
- Cobre metálico p.a., alcohol etílico p.a., agua tipo II, agua destilada con conductividad eléctrica inferior a 1,0 µS/cm.

iii) Metodología

- Construir una curva de calibración con soluciones-patrón de cobre;
- Determinar la concentración de cobre presente en la muestra por medio de la lectura directa del gráfico de la absorbancia de la misma. Para este fin, la muestra es aspirada y transformada en aerosol por un nebulizador neumático y posteriormente atomizada en una llama de aire/acetileno, donde incide un eje de energía radiante emitido por una lámina de cátodo hueco de cobre;
- Calcular el grado de cobre utilizando la siguiente ecuación:

$$C = A / d \times 1000$$

donde: C= grado de cobre en la muestra en mg/kg.

A= grado de cobre en la muestra obtenido en la gráfica, en mg/L.

d= masa específica de la muestra a temperatura del ensayo, en kg/m³, determinada de acuerdo con NBR 5992 (Determinación de la masa específica y del grado alcohólico del alcohol etílico y sus mezclas con agua)

h) **Grado de cloruro y sulfato**

Importancia: baja

i) Referencias

- NBR 10894, Álcool Etílico - Determinação dos Íons Cloreto e Sulfato por Cromatografia Iônica, Alcohol Etílico - Determinación de los Iones Cloruro y Sulfato por Cromatografía Iónica.

ii) Materiales y equipos

- Cromatógrafo iónico con detector conductivimétrico, pre-columna de 50 mm de largo, con un diámetro interno de 4,0 mm y columna aniónica con grupo amonio cuaternario (HPIC-AS3, Dionex, USA) de 250 mm de largo y un diámetro interno de 4,0 mm;
- Balanza analítica con capacidad de 200 g;
- Balones volumétricos de 100 y 1000 ml, dos balones de rota vapor (100 ml), pipetas volumétricas de 20 y 50 ml;
- Dos membranas de filtración con porosidad de 0,45 µm y 47 mm de diámetro, un pre-filtro de 22 mm de diámetro.

iii) Metodología

- Este método tiene un límite de detección de 0,1 mg/kg con banda linear de hasta 100 mg/kg;
- Se preparan soluciones patrón del ion cloruro partiendo de cloruro de sodio y soluciones patrón del ion sulfato partiendo del sulfato de sodio;
- La cuantificación de los iones cloruro y sulfato se hace por comparación directa de las áreas de los picos de los iones cloruro y sulfato en el cromatograma del patrón y de la muestra, según la ecuación:

$$C_a = C_p \cdot A_a / A_p \times f$$

- donde:
- C_a = concentración de cloruro o sulfato en la muestra (mg/kg).
 - C_p = concentración de cloruro o sulfato en el patrón (mg/kg).
 - A_a = área del pico en la muestra (mm²).
 - A_p = área del pico en el patrón (mm²).
 - f = factor de dilución de la muestra

i) **Grado de Sodio**

Importancia: media

i) Referencias

- NBR 10422, Álcool etílico - Determinação do teor de sódio por fotometria de chama. Alcohol etílico - Determinación del grado de sodio por fotometría de llama.

ii) Materiales y equipos

- Fotómetro de llama o espectrofotómetro de llama ajustado para 589 nm
- Estufa a 110 °C;
- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg;
- Béquer de 50 ml;

- Balones Volumétricos de 100 y 500 ml, pipetas volumétricas de 5, 10, 15, 20 y 25 ml, frasco de polietileno de 500 ml;
- Cloruro de sodio p.a., alcohol etílico hidratado, aproximadamente 94 °INPM, con grado de sodio inferior a 0,1 mg/kg y alcohol etílico anhidro, aproximadamente 99,8 °INPM, con grado de sodio inferior a 0,1 mg/kg.

iii) Metodología

- Pesar aproximadamente 0,1017 g de Na Cl previamente secado a 110 °C por 12 horas, disolver en béquer de 50 ml. con 10 ml. de agua desionizada. Transferir a un balón volumétrico de 100 ml., completar el volumen con alcohol etílico anhidro, homogeneizar y almacenar en frasco de polietileno;
- Pipetar 10 ml de la solución almacenada para balón volumétrico de 100 ml, completar con alcohol anhidro. Pipetar 5, 10, 15, 20, 25 ml de esa solución para balones volumétricos de 100 ml, completar el volumen con etanol y homogeneizar. Estos corresponden a los patrones de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mg/kg de sodio en etanol;
- Ajustar el aparato, determinar la transmitancia de las soluciones patrón, graficar en las abscisas los grados de sodio de las soluciones patrón (mg/kg) y en las ordenadas, las transmitancias (%). Trazar la recta o curva de ajuste;
- Determinar la transmitancia de la muestra, repetir por triplicado y sacar el valor promedio;
- Determinar el grado de sodio en el alcohol valiéndose de la curva patrón, utilizando el valor promedio y la curva de calibración;
- El grado de sodio en el alcohol está expresado en mg/kg. Esta metodología se aplica a las muestras con grados superiores a 0,2 mg/kg. Para muestras con grados de sodio inferiores a este límite se deber usar la técnica de absorción atómica.

2. Caracterización de la gasolina gasohol

a) **Grado de alcohol etílico anhidro combustible**

Este método tiene como objetivo determinar AEAC en gasolinas para automóviles, en el rango de 1 a 100% en volumen.

i) Referencias

- NBR 13992, Gasolina automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Gasolina para automóviles – Determinación del grado de alcohol etílico anhidro combustible (AEAC).

ii) Materiales, equipos y preparación de la muestra

- Solución acuosa de cloruro de sodio al 10% m/v (preparada disolviendo 100,0 g de NaCl en 1000,0 L de agua destilada);
- Probeta de vidrio calibrada de 100,0 ml, graduada en subdivisiones de 1,0 ml, con boca esmerilada y tapa.

iii) Metodología

- El ensayo de grado de alcohol debe ser realizado con la muestra a temperatura ambiente;
- Las probetas deben ser lavadas con agua y detergente neutro, utilizando un cepillo apropiado después de realizar cada ensayo. Dejarlas escurrir hasta que se sequen por completo, para recién después ser usadas nuevamente;
- La limpieza de mantenimiento de las probetas, cuando sea necesaria, deberá hacerse llenándolas con solución sulfonítrica y dejándolas en remojo por dos horas;
- La solución sulfonítrica se prepara partiendo de una parte de H₂SO₄ y tres partes de HNO₃. Ésta debe ser preparada dentro de un baño de hielo, utilizando anteojos de seguridad y guantes nitrílicos;
- Colocar la muestra en la probeta previamente limpia, desengrasada y seca hasta completar 50,0 ml;
- Adicionar la solución NaCl 10% m/v hasta completar el volumen de 100,0 ml;
- Tapar la probeta. Asirla por la parte superior sobre la tapa y por la base, e invertirla 10 veces, evitando agitar vigorosamente, para completar la extracción del alcohol por la fase acuosa;
- Dejar en reposo por 15 minutos a fin de permitir la separación completa de las fases;
- Observar el volumen final de la camada acuosa, en ml.

iv) Resultados

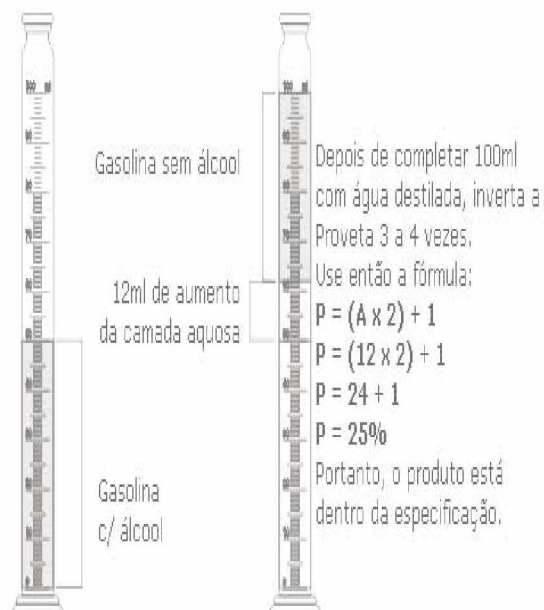
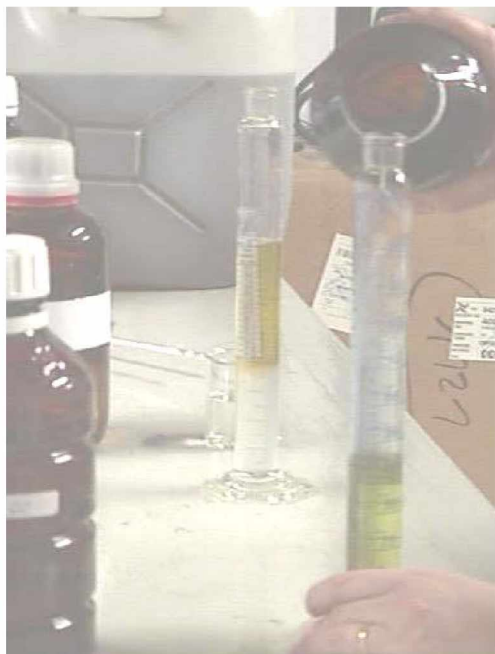
- Cuando el volumen de alcohol extraído es inferior a 0,5 ml, registrar el resultado como $\leq 1\%$ v/v;
- Calcular el resultado utilizando la fórmula:

$$V = (A \times 2) + 1$$

donde: A = vol. fase acuosa – 50

V= grado de AEAC en la gasolina, de acuerdo con la figura 5, que ilustra un análisis de gasolina brasileña en que el grado de etanol es del 25%.

Figura 5
DETERMINACIÓN DEL GRADO ALCOHÓLICO DE LA GASOLINA – MÉTODO DE PROBETA



b) Destilación – destilador automático

OBS: La destilación también podrá ocurrir en un destilador manual, sin embargo, éste es menos empleado debido a que requiere mucha mano de obra.

i) Referencias

- Manual de los destiladores automáticos marca HERZOG, modelos HDA 627 y 628 o similares.
- ASTM D 86, Distillation of petroleum products at atmospheric pressure. Método de prueba estándar para destilación de productos de petróleo a presión atmosférica.

ii) Materiales, equipos y preparación de la muestra

- Destilador automático compuesto de: condensador, baño de enfriamiento, fuente de calentamiento, sistema para medida y registro automático de temperatura y de volúmenes recuperados asociados al cilindro colector, de acuerdo con la ASTM D 86;
- Probeta de vidrio con base de metal con capacidad para 100,0 ml para coleccionar el destilado;
- Balón de destilación con capacidad para 100 ml, de acuerdo con la ASTM D 86;

- Balón de destilación con capacidad para 125 ml, de acuerdo con la ASTM D 86;
- Sensor de temperatura tipo PT100 calibrado y dispositivo centralizador de PT100;
- Placas de soporte del balón de destilación en cerámica para gasolina y solventes;
- Probeta de 5 ml para medir el residuo; perlas de vidrio y cuentagotas;
- Medidor de presión con precisión de 0,1 kPa (1 mmHg) o superior.

Figura 6
DESTILADORES AUTOMÁTICOS (MARCAS HERZOG Y ISL)



- Las muestras deben seguir un procedimiento apropiado para el ensayo de destilación, de acuerdo con las recomendaciones del cuadro 6.

Cuadro 6
TEMPERATURAS RECOMENDADAS PARA PREPARACIÓN DE LA MUESTRA,
ALMACENAMIENTO DE LOS BALONES Y CILINDROS COLECTORES, Y VOLUMEN DEL BALÓN
EN FUNCIÓN DEL GRUPO

Item	Temperatura (°C)				
	Grupo 0 (ex. tolueno)	Grupo 1 ^{a/}	Grupo 2 (ex. gasolina)	Grupo 3 ^{a/}	Grupo 4 (ex. diesel)
Balón de destilación	De 0 a 5	13 a 18	13 a 18	13 a 18	No superior a la del ambiente
Cilindro colector (100ml)	De 0 a 5	13 a 18	13 a 18	13 a 18	De 13 a ambiente
Muestra	< 5	< 10	< 10	Ambiente	Ambiente
Volumen del Balón (ml)	100	125	125	125	125

Fuente: Norma ASTM D 86.

a/ Para otros derivados de petróleo consultar la Norma ASTM D 86

Es importante que la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura del cilindro colector sea la menor posible.

iii) Metodología

- Verificar, diariamente, la presión en los cilindros de CO₂, usados como sistema de protección del equipo en caso de incendio;
- Conectar el equipo en tomas de voltaje adecuado y apretar el botón verde del lado izquierdo del mismo;
- Esperar, por un mínimo de 30 minutos, que los destiladores se estabilicen;
- Si el destilador a ser utilizado es del modelo HDA 627, conectar también el HDA 628, que es el equipo que efectuará el control por medio de su computador;
- Aguardar hasta que aparezca en la pantalla del destilador HDA 628 el ícono “HERZOG” y seleccionar oprimiendo en él dos veces para abrir el programa de control de los destiladores;
- Seleccionar la ventana que contiene el número correspondiente al destilador que será utilizado;
- Completar los campos;

DESCRIPTION: poner la identificación de la muestra

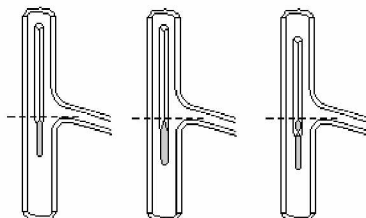
MEAS PROGRAM: elegir el programa de destilación recomendado para el tipo de muestra que será destilada.

- Seleccionar en la opción “TRANSFER”;
- Examinar la placa de cerámica que será utilizada sobre la resistencia conforme el tipo de muestra:

Gasolina: placa de 38 mm de diámetro.¹

- Medir 100,0 ml de la muestra en el cilindro colector y transferir todo lo que sea posible para el balón de destilación que contiene las perlas de vidrio, teniendo cuidado de no derramar nada de líquido en el tubo de condensación;
- Introducir el cuentagotas en la probeta (sin lavarla) y colocarlo en el lugar apropiado para coleccionar la muestra destilada. Tapar la probeta con la goma, si hay, y cerrar la puerta del equipo;
- Tapar el balón de destilación con el centralizador de Pt 100;
- Poner el balón de destilación en el destilador, adaptando el tubo de condensación del balón al tubo condensador del equipo con la ayuda de un corcho de silicona firmemente ajustado. El tubo de condensación deberá extenderse dentro del tubo condensador por una distancia de 25 a 50 mm. Levantar la placa de cerámica para ponerla firmemente contra el fondo del frasco. El balón de destilación deberá quedar en posición vertical;
- Adaptar el PT 100 al balón de destilación, teniendo cuidado de colocar el bulbo del PT 100 en la salida del tubo de condensación del balón para que quede de acuerdo con la figura 7.

Figura 7
VISTA DEL PT 100 DENTRO DEL BALÓN DE DESTILACIÓN



- Ajustar el conjunto de destilación;
- Seleccionar “START”;
- Esperar que la destilación se procese;
- Al terminar la destilación, verificar si las condiciones del cuadro 7 fueron cumplidas.

¹ Para otros diámetros ver Norma ASTM D86

Cuadro 7
TIEMPO DE LA PRIMERA APLICACIÓN DE CALOR PARA EL PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN Y PARA EL 5 Y 10% RECUPERADOS, EN FUNCIÓN DEL GRUPO

	Grupo 0 (ex.tolueno)	Grupo 1 (*)	Grupo 2 (ex.gasolina)	Grupo 3 (*)	Grupo 4 (ex.diesel)
Tiempo de la primera aplicación de calor para el punto inicial de ebullición (min)	2 – 5	5 - 10	5 -10	5 – 10	5 - 15
Tiempo del punto inicial de ebullición para el 5% recuperado (s)	---	60 - 100	60 - 100	---	---
Tiempo del punto inicial de ebullición para el 10% recuperado (min)	3 – 4	---	---	---	---
Tasa de condensación del 5% recuperado hasta los 5 ml restantes en el balón (ml/min)	3 – 4	---	---	---	---
Tiempo de recuperación de los 5 ml restantes hasta el punto final (min)	Máx. 5	Máx. 5	Máx. 5	Máx. 5	Máx. 5

Fuente: Norma ASTM D 86.

a/ Para otros derivados de petróleo consultar la Norma ASTM D86

- Repetir cualquier destilación en la que al menos una de las condiciones previstas en el cuadro 7 no hayan sido cumplidas, con excepción de la tasa de condensación, que puede sufrir variaciones;
- Si se observa un punto de descomposición térmica, interrumpir el calentamiento y mantener el cilindro colector en la salida del condensador hasta que el cilindro colector reciba toda la muestra que ya fue destilada. Descartar el resultado y hacer otro ensayo;
- Si hay parafinas o depósitos sólidos en el condensador o en el cilindro, repetir la destilación haciendo los ajustes necesarios en el programa;
- Cuando la destilación se procesa correctamente, esperar que el balón de destilación se enfríe, desconectarlo del condensador y verter el contenido en una probeta de 5 ml. Medir el volumen y registrarlo como porcentaje de residuo;
- Registrar el valor del residuo siguiendo la secuencia: “MEASUREMENT RESULTS”, y después en “CHANGE”. Salvar;

- Una vez concluida la destilación, cuando el equipo indique el mensaje “COOLING”, esperar que la muestra se enfríe un poco y retirarla del equipo;
- Limpiar el tubo condensador utilizando una sonda con un paño absorbente;
- Copiar los resultados de interés que aparecen en la ventana “TABLE”;
- Al terminar los análisis seleccionar la opción “FILE” de la barra de herramientas y, enseguida, cerrar el programa con la opción “CLOSE”. Para desconectar la computadora, seleccionar “INICIAR” y, luego, en ‘SHUT DOWN”. Esperar que la computadora se apague y desconectar el equipo con el botón verde;
- Para insertar la corrección del sensor tipo PT-100 en cada destilador, cuando éste es cambiado o recalibrado, se siguen los siguientes pasos: 1) En la ventana de los destiladores “OVERVIEW”, oprimir dos veces en el ítem “VOLUME” del destilador del cual se está cambiando el PT-100, 2) Seleccionar “CALIBRATE SAMPLE THERMOMETER”, 3) En la columna “REQUESTED TEMPERATURE” introducir las temperaturas en las cuales el PT-100 fue calibrado, 4) En la columna “OFF SET THERMOMETER” introducir los valores de las correcciones. 5) Para terminar, seleccionar “TRANSMIT”.

1) Verificación

Los equipos de destilación deben ser verificados con tolueno y hexadecano, calidad P.A., quincenalmente. Los resultados obtenidos para la temperatura de 50% del volumen recuperado deben estar entre los siguientes intervalos:

Tolueno – 108,5 a 109,7 °C;
Hexadecano – 277,0 a 280,0 °C.

2) Respaldo de los resultados de destilación

- Periódicamente debe realizarse un respaldo de los archivos contenidos en los destiladores, con el objetivo de resguardar los datos de posibles daños;
- Se deben observar los siguientes pasos en el programa de destilación: 1. En la ventana “OVERVIEW” seleccionar “MEASUREMENTS RESULTS”, 2. En la ventana ”DATABASE” seleccionar “SELECT FILTER” y definir el período a ser salvado, seleccionar “OK”, 3. Seleccionar “USE FILTER”, luego “BACKUP” y en “BACKUP PATH” seleccionar la ubicación del archivo y el nombre, 4. Seleccionar “BACKUP TO DISK” y oprimir “START BACKUP”;
- El archivo será guardado en el disco duro del destilador y posteriormente en un disquete.

3) Limpieza de los balones y cilindros colectores

- Los cilindros colectores y los balones deben ser lavados con agua y detergente neutro utilizando un cepillo apropiado después de realizar cada ensayo. Se les puede hacer pasar alcohol o acetona para que se sequen más rápido;
- Los balones pueden ser colocados en la estufa para obtener un secado completo;
- Los cilindros colectores no pueden ser colocados en la estufa;
- Los balones deben ser lavados periódicamente con solución alcohólica saturada con hidróxido de sodio.

iv) Resultados

- Anotar el resultado en la hoja de resultados de la muestra o imprimirlo.
- Por ser el HLIS un software comercial establecido en el mercado hace muchos años y ser parte integrante del destilador automático, que es controlado periódicamente de acuerdo con la ISO 17025 y la ASTM D 86, el mismo es considerado suficientemente confiable como para garantizar la calidad de los resultados del análisis.

c) **Determinación del grado de benceno en el gasohol**

Esta metodología consiste en usar analizadores portátiles que caracterizan los combustibles por infrarrojo y que, por medio de metodologías estadísticas, consiguen evaluar algunas propiedades relevantes como el grado de benceno, MON, RON, grados de compuestos aromáticos, parafínicos y olefínicos, etc. Es fundamental disponer de un banco de datos consistente que normalmente es instalado por el proveedor del equipo y es continuamente alimentado por el usuario. Los equipos más usados para este fin son GS1000-Petrospec y IROX-Grabner.

i) Referencias

- Manual del equipo Petrospec - GS 1000 o similar;
- ASTM D 6277, Standard test method for determination of benzene in spark-ignition engine fuels using mid infrared spectroscopy. Método de prueba estándar para la determinación de benceno en motor de ignición por chispa, usando espectroscopia en el infrarrojo medio.

ii) Materiales, equipos y preparación de las muestras

- Analizador portátil de gasolina Petrospec - GS 1000 o similar;
- Éter de petróleo para limpieza del equipo;
- Filtros de combustible de teflón y vidrios apropiados para la muestra;
- Impresora acoplada al equipo.

- La figura 8 muestra los analizadores portátiles de gasolina.

Figura 8
ANALIZADOR PORTÁTIL DE GASOLINA – PETROSPEC GS1000 y IROX - GRABNER



- Las muestras de gasolina son mantenidas refrigeradas desde que se reciben hasta el momento de hacer los análisis de densidad, destilación y GS1000. Cuando se retira la muestra para el ensayo de destilación, se separa una cantidad de aproximadamente 20 ml para el GS1000.

iii) Metodología

- Verificar si el equipo y la impresora están conectados en tomas de voltaje adecuados;
- Apretar el botón ubicado en la parte delantera del equipo, y de la impresora.
- El aparato deberá estar conectado por un mínimo de 30 minutos antes de comenzar los ensayos para la estabilización;
- Verificar si el volumen del frasco de descarte es inferior al nivel permitido. Caso contrario, el contenido del frasco debe ser descartado en un galón apropiado. Conectar al equipo el frasco que contiene la muestra;
- Colocar la muestra que será analizada (alrededor de 20 ml) en el frasco de muestreo del equipo y enroscar la manguera en el lugar apropiado para succionar la muestra;
- En la pantalla principal apretar la tecla “1” y enseguida “EXIT”.
- En ese momento la muestra comienza a ser succionada hacia dentro del equipo. El análisis dura alrededor de 3 minutos.
- Al terminar el análisis, presionar la tecla “EXIT” hasta que aparezca en la pantalla la pregunta “DO YOU WISH TO LOG DATA? → apretar la tecla “YES” y esperar que termine la impresión.

- El mantenimiento del equipo se hace cambiando el filtro de teflón y limpiando el equipo con éter de petróleo;
- Los resultados se imprimen y consisten de: grados de alcohol (u otro oxigenado ETBE, MTBE), benceno, aromáticos, olefinas y saturados, además de los valores de RON, MON e IAD.

1) Verificación del equipo

El equipo debe ser controlado antes y después de los ensayos con una muestra de gasolina de referencia. El objetivo de realizar este ejercicio es crear una historia de la reproductibilidad del equipo. Los valores de diferentes parámetros de la muestra de verificación, obtenidos en el primer análisis, serán tomados como referencia para los demás días de lectura y la reproductibilidad máxima aceptable, según la norma ASTM D 6277 para el ensayo de grado de benceno, es de:

$$R = 0,121 + 0,012 X$$

donde, X es la concentración de benceno determinada en % v/v.

d) Grado de Azufre

Este ensayo tiene como objetivo proporcionar instrucciones para la preparación de patrones y construcción de la curva de calibración para la determinación del contenido total de azufre en la banda de 0,0150 a 5,00% en masa en derivados de petróleo.

i) Referencias

- Manual do EDX (marca Shimadzu, modelo EDX800, o similar)
- ASTM D 4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. Método de Prueba Estándar para Azufre en Petróleo y Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.

ii) Materiales y Equipos

- Analizador por fluorescencia de rayos-X con energía dispersiva (EDX);
- Dibutilazufre PA, con certificado declarando el contenido de azufre;
- Aceite mineral conteniendo menos de 2 mg/kg de azufre;
- Célula portamuestra;
- Película fina tipo mylar (6 micrones);
- Sustancia para ser utilizada como matriz (aceite mineral, octano, etc.);
- Balanza analítica calibrada;
- Frascos de vidrio con capacidad mínima de 10 ml, con tapa de plástico inerte e impermeable;
- Pipeta Pasteur con tetina o pera, para pipetar;
- Papel toalla.

- La figura 9 muestra el espectrómetro usado en el ensayo.

Figura 9
ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCENCIA POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X
MARCA SHIMADZU



iii) Preparación de la curva de calibración

1) Preparación de los Patrones

- Utilizar como matriz una sustancia que sea lo más semejante posible a la muestra. Por ejemplo, utilizar aceite mineral si la muestra es de aceite diesel y una mezcla de octano y n-pentano si la muestra es gasolina;
- Determinar la masa de la matriz a ser pesada teniendo en cuenta el volumen de patrón que se desea preparar. Pesar la matriz en frascos de vidrio debidamente identificados, limpios y secos. Anotar los valores pesados;
- Calcular, previamente, las masas teóricas de azufre para obtener las concentraciones deseadas. Utilizar la siguiente fórmula:

$$C = (M_s \times 100) \div (M_{DBE} + M_m)$$

donde: C es la concentración en % masa/masa

M_s es la masa de azufre

M_{DBE} es la masa de dibutilazufre

M_m es la masa de la matriz

O, de otra manera:

$$M_s = C (M_{DBE} + M_m) \div 100$$

- Calcular la masa de dibutilazufre que se debe pesar para obtener las masas de azufre calculadas en el inciso anterior. Utilizar la siguiente fórmula:

$$M_{DBE} = [(M_s \times MM_{DBE}) \div MM_s] \times FC$$

donde: M_{DBE} es la masa de dibutilazufre a ser pesada

M_s es la masa de azufre contenida en aquella determinada masa de dibutilenxofre

MM_{DBE} es la masa molar del dibutilazufre, que es igual a 146,2962 g/mol

MM_s es la masa molar de azufre, que es igual a 32,066 g/mol
FC es el factor de corrección considerando la pureza del dibutilazufre

Si se considera la pureza del dibutilazufre igual a 99,5% (FC = 1,005) y se substituyen las masas molares en la fórmula anterior, obtenemos la siguiente fórmula:

$$M_{DBE} = M_s \times 4,5852$$

- Pesar las masas de dibutilazufre (C₈H₁₈S) lo más aproximado posible a las masas calculadas. Anotar los valores pesados;
- Tapar los frascos inmediatamente después de cada pesaje usando el corcho.
- Homogeneizar los patrones, agitando vigorosamente los frascos;
- Calcular la cantidad exacta de azufre contenida en los patrones preparados y expresarla en % en masa usando 4 decimales;
- Almacenar todos los patrones en un lugar frío y oscuro (guardar refrigerados en caja tapada).

2) Construcción de la curva de calibración

- Transferir los patrones para los portamuestra debidamente identificados, limpios y secos. Llenar el portamuestra hasta aproximadamente $\frac{3}{4}$ de su capacidad. Tapar con el plástico mylar cuidando que no queden burbujas de aire entre la superficie de la muestra y el plástico mylar. No tocar la parte central del l mylar para evitar contaminación;
- Con el equipo y la computadora conectados, abrir la ventana "CONDITION";
- Oprimir en "QUANTITATIVE" y seleccionar una curva de calibración ya existente, que servirá de base para la que será creada. Oprimir "OPEN";
- Salvar la curva con otro nombre siguiendo esta secuencia: "FILE" → "SAVE as NEW GROUP" → introducir el nombre en "GROUP NAME" → "SAVE" → "CLOSE";

- Seleccionar en “ANALYSIS INFORMATION” y hacer las modificaciones necesarias, como número de patrones, concentración de los mismos y tiempo de conteo.
 - Número de patrones: Seleccionar “*STANDARD SAMPLE*” → “STANDARD SAMPLE NAME” → introducir los nombres y oprimir “*APPLY*”.
 - Concentración de los patrones: Seleccionar “*STANDARD VALUE*” → digitar las concentraciones de los patrones y oprimir “*OK*”. Seleccionar “*APPLY*” y a continuación “*CLOSE*”.
 - Para modificar el tiempo de conteo, marcar el símbolo de azufre “S” ubicado en la ventana “ANALYTE” y a continuación seleccionar “*MEASUREMENT CONDITION <MS>*” → “*INTEGRATION TIME*” → “*APPLY*” → “*CLOSE*”. Definir el tiempo de conteo que será utilizado en la lectura de los patrones y de las muestras de acuerdo con el cuadro 8.

Cuadro 8
TIEMPO DE CONTEO PARA EL ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE AZUFRE

% S masa	Tiempo de Conteo (s)
0,0000 a 0,1000	200 a 300
0,1000 a 5,0	100

Fuente: Elaboración propia.

- Salvar las modificaciones oprimiendo en “FILE” → “SAVE” y cerrar la ventana;
- Abrir la ventana “ANALYSIS”, seleccionar “SAMPLE SCHEDULE” → “SAMPLE REGISTRATION”. Seleccionar “STANDARD” en “PURPOSE OF MEASUREMENTS” y la curva recién creada en “ANALYTICAL GROUP” → “QUANTITATIVE”;
- Colocar los patrones en el muestrario automático teniendo cuidado para que queden en la secuencia correcta. Oprimir “APPLY” y “CLOSE”. Seleccionar con el ratón de la computadora el título del grupo de muestras a ser leído. Iniciar las lecturas oprimiendo “START”;
- Al finalizar las lecturas, abrir la ventana “CONDITION”, seleccionar la curva recién creada en “QUANTITATIVE” → “OPEN” y seleccionar “ANALYSIS INFORMATION”;
- Oprimir el símbolo del azufre “S”, ubicado debajo de “ANALYTE” y, a continuación “CALIBRATION CURVE”;
- Aparecerá la ventana con la curva de calibración. Oprimir “CALCULATE” y enseguida “APPLY”;

- Observar si será necesario excluir algún punto de la curva de calibración. En caso afirmativo, seleccionar “DATA” y desmarcar el punto en cuestión en la columna “C”. Salvar las modificaciones oprimiendo “APPLY”;
- Cerrar esta ventana y salvar las modificaciones en el método seleccionando “FILE” → “SAVE” → “CLOSE”;
- Leer la muestra de referencia para comprobar la validez de la curva analítica;

iv) Procedimiento para la Determinación del Grado de Azufre

1) Preparación de la muestra

- Utilizar una muestra representativa y debidamente homogeneizada;
- Llenar el portamuestra hasta aproximadamente $\frac{3}{4}$ de su capacidad;
- Si se utilizan portamuestras reutilizables, lavarlos y secarlos antes de ser usados;
- Utilizar plástico mylar nuevo para cada muestra teniendo cuidado de no tocar la parte central de los mismos para evitar contaminación;
- No dejar burbujas de aire entre la superficie de la muestra y el plástico mylar;
- Las muestras deben ser analizadas inmediatamente después de ser colocadas en el portamuestra.

2) Procedimiento

- Verificar si hay nitrógeno líquido en el compartimiento ubicado en la parte superior del equipo. En caso contrario, se debe proveer el nitrógeno;
- Conectar el equipo y la computadora;
- Seleccionar el ícono EDX para abrir el programa;
- Conectar la fuente siguiendo esta secuencia: “MAINTENANCE” → “INSTRUMENT SETUP” → “EXECUTE START UP”;
- Esperar 30 minutos para que la fuente se estabilice;
- Inicializar el instrumento seleccionando “INITIALIZE”;
- Trazar la curva de calibración conforme fue descrito;
- Determinar la concentración de azufre en la muestra de referencia;
- El grado de azufre medido para la muestra de referencia debe estar dentro de la banda de $\pm 3\%$ del valor del certificado;
- Si el valor encontrado no está dentro de la banda, cambiar el mylar de la muestra de referencia y de los patrones y leer nuevamente o preparar un nuevo portamuestra con el combustible de referencia. Si el resultado continúa estando fuera de la banda establecida, preparar una nueva curva de calibración;

- Disponer la(s) muestra(s) en el muestrario automático (si hay), registrando con las identificaciones de las mismas;
- Si la muestra es desconocida, hacer una determinación preliminar del grado de azufre y utilizar este resultado para la construcción de la curva de calibración. Con la curva de calibración apropiada para la muestra, repetir la medida usando una nueva porción de la muestra.

v) Registro de identificación de las muestras para lectura

- Abrir la ventana “ANALYSIS” y seleccionar “SAMPLE SCHEDULE”;
- Seleccionar la curva de calibración a ser utilizada oprimiendo “SAMPLE REGISTRATION” → “ANALYTICAL GROUP” → “QUANTITATIVE”;
- Registrar la identificación de la(s) muestra(s) que será(n) leída(s) y seleccionar el número de lecturas oprimiendo “REPEAT” y “OPTION”. Se recomienda hacer 3 lecturas. Luego seleccionar “APPLY” y “CLOSE”;
- Seleccionar el título del grupo de muestras que será leído;
- Oprimir “START”.

vi) Resultados. La concentración de azufre se obtiene directamente de la curva de calibración. El equipo ya provee los resultados en % de masa. Reportar el resultado en % de masa, como el contenido total de azufre;

e) **Presión de Vapor**

Importancia: mediana

i) Referencia

- ASTM D 323 – Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Método Reid).
- Manual del Equipo: Presión de Vapor modelo HPV-970 – Herzog, o similar.

ii) Equipos y materiales

- Sistema de enfriamiento de la muestra (baño o congelador), a aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Equipo para determinación de la presión de vapor, de acuerdo con la figura 10, donde se presenta el modelo HPV970-marca Herzog. Este equipo está provisto de un manómetro que debe ser previamente calibrado.

Figura 10
EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR
MARCA HERZOG



iii) Procedimiento simplificado

- La muestra de gasolina es enfriada a aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que al ser manipulada pueda ser introducida en el equipo a una temperatura que no supere los $0 - 1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Introducir la gasolina en la cámara de muestra de la bomba de presión de vapor, que es el equipo presentado en la Figura 10, a una temperatura de 0 a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- El equipo es ajustado para calentar la muestra hasta $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- La presión del sistema deberá ser monitoreada y deberá variar hasta alcanzar un valor constante;
- Leer en el manómetro la presión de vapor, a $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, que deberá estar expresada en kPa. Este valor se denomina Presión de Vapor REID.

f) **Grado de Goma Lavada**

Importancia: media

i) Referencias

- ASTM D 381, Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation. Método de Prueba Estándar para Contenido de Goma en Combustibles por Evaporación de Chorro;
- NBR 14525, Goma Atual Lavada. Goma Actual Lavada.

ii) Equipos y materiales

- Línea de aire comprimido con filtro en el pico de alimentación, con presión no superior a $34,5\text{ kPa}$ (5 psi);

- Solvente de goma (mezcla de tolueno/acetona 1:1);
- n-heptano grado teste ASTM de octanaje;
- Balanza con precisión de 0,1 mg;
- Béqueres de 100 ml;
- Desecador para enfriar las muestras antes del pesaje;
- Baño de Evaporación con calentamiento eléctrico, que deberá ser construido de acuerdo con la figura 1 de la norma ASTM D 381. Deberá tener orificios y sopladores para colocar los béqueres con las muestras de gasolina. El sistema debe contener un medidor de flujo, capaz de medir el flujo de aire de 100ml/s para cada salida. Deberá haber un termostato para controlar la temperatura;
- La figura 11 muestra el equipo usado para determinación de goma.

Figura 11
EQUIPO PARA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE GOMA
MARCA HERZOG



iii) Metodología

- Deberá de efectuarse la limpieza y el secado de los béqueres previamente. Luego dejarlos enfriar por un mínimo de 2 h en el desecador. Pesar los béqueres antes del ensayo;
- Con el equipo a temperatura ambiente, checar el flujo de aire de cada pico, que deberá ser de 600ml/s;
- Conectar el sistema de calentamiento del equipo. Cuando la temperatura llega a 162 °C, introducir el aire hasta que éste alcance el flujo pre-definido. La temperatura deberá ser de 155 °C, y no puede existir una diferencia de más de 5 °C de este valor, es decir, debe estar entre 150 y 160 °C. Para eso, la temperatura del equipo deberá estar entre 160 y 165 °C ;
- Colocar 50 ml de combustible en cada béquer y junto con otro béquer vacío (blanco) introducirlos en los orificios del equipo. Por lo tanto, serán usados dos béqueles: uno con muestra y uno vacío. La inserción de los béqueres deberá demorar lo mínimo posible;

- Colocar el sistema de inyección de aire sobre los béqueres y mantener el aire y el calentamiento por 30 minutos;
- Retirar los béqueres, colocarlos en el desecador para que se enfríen por un mínimo de 2 horas y proceder al pesaje;
- Agregar 25 ml de n-heptano en cada béquer y agitar para que se vuelvan solubles los demás productos pesados que no sean goma. Verter el solvente y repetir la operación dos veces más;
- Regresar los béqueres al equipo a la temperatura del ensayo y dejar evaporar el n-heptano por 5 minutos sin soplar el aire. Dejar los béqueres en el desecador por un mínimo de 2 horas y repetir el pesaje. Con los datos, calcular el grado de goma actual lavada (mg/100 ml).

g) Período de inducción

Importancia: media

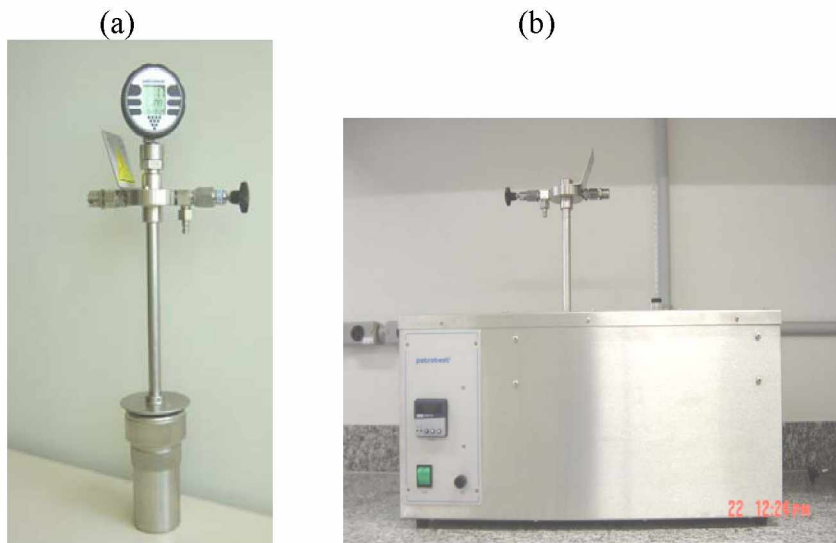
i) Referencias

- ASTM D 525, Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). Método de prueba estándar para estabilidad de oxidación de gasolina (Método del período de inducción);
- NBR 14478, Estabilidade de Oxidação da Gasolina – Período de Indução. Estabilidad de oxidación de la gasolina – Período de inducción.

ii) Materiales y equipos

- Recipiente de vidrio con tapa para muestra;
- Bomba de oxidación, termómetro y manómetro, como se muestra en la figura 12a. La bomba que contiene la gasolina presurizada bajo atmósfera de oxígeno debe ser calentada, con electricidad, en el equipo con control de temperatura (baño), como se muestra en la figura 12b;
- Solvente de goma (mezcla acetona/tolueno, 1:1).
- Oxígeno extra seco, pureza superior a 99,6 %.

Figura 12
BOMBA Y BAÑO PARA DETERMINACIÓN DEL PERÍODO DE INDUCCIÓN
MARCA PETROTEST



iii) Metodología simplificada

- Inicialmente, alimentar los tubos de vidrio con gasolina (50 ml) y después taparlos. Acondicionar los tubos dentro de la bomba (vaso de presión), que es debidamente lacrada;
- Conectar la línea de oxígeno comprimido para presurizar la bomba (690 a 705 kPa) que contiene la gasolina;
- Dejar escapar el oxígeno a una razón no superior a 350 kPa/min;
- Introducir el oxígeno nuevamente a 690-705 kPa garantizando así la expulsión del aire presente originalmente. Ignorar la rápida caída de presión de 41 kPa que ocurre debido a que el oxígeno se vuelve soluble en la muestra;
- Colocar la bomba en el orificio del equipo que ya está a la temperatura adecuada para hacer el ensayo alrededor de 100 °C (98 a 102 °C). En presencia de oxígeno y calor ocurren las reacciones de oxidación de gasolina que llevan a la polimerización, especialmente de las olefinas (diolefinas conjugadas y cicloolefinas) con formación de goma;
- Monitorear la presión del oxígeno en la bomba continuamente. Cuando se produzca una caída de 14 kPa (2 psi) en 15 minutos y sucesivamente la caída no sea inferior a 14 kPa en 15 min, ocurrirá el punto de quiebra, es decir, se producirá la oxidación de la muestra y el ensayo deberá ser concluido. Este tiempo (en minutos) es el período de inducción;
- Enfriar la bomba bajo un chorro de agua, despresurizar la bomba por la válvula aguja, abrir la bomba y lavar el material para un nuevo uso.

h) Corrosión en cobre

Importancia: media

i) Referencias

- NBR 14359, Produtos de Petróleo – Determinação da Corrosividade – Método da Lâmina de Cobre. Productos de Petróleo – Determinación de la Corrosión en Cobre. Método de Lámina de Cobre;
- ASTM D 130, Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test. Método de Prueba Estándar para Detección de Corrosión en Cobre para Productos de Petróleo por la Prueba de Empañamiento de la Tira de Cobre.

ii) Materiales y equipos

- Tubos de ensayo de 25 mm por 150 mm;
- Baño capaz de mantener la temperatura a 50 °C, con soporte para tubos de ensayo en posición vertical y sumergidos a una profundidad de 100 mm;
- Bomba para ensayo de corrosión de la lámina de cobre, construido en acero inoxidable y capaz de resistir una presión de 689 kPa (100 psi);
- Termómetros de inmersión total, para indicar la temperatura requerida para el ensayo, con graduación mínima de 1 °C, o inferior (termómetros ASTM 12 C ó IP 64C);
- Soporte para pulimento, para mantener la lámina de cobre firme;
- Lija de carburo de silicio de varios gramajes;
- Láminas de cobre de 12,6 mm de ancho, 1,5 mm a 3,0 mm de espesor y 75 mm de largo, de superficie pulida, templada y acabada a frío, confeccionadas en cobre de pureza superior a 99,9%;
- Patrones ASTM de corrosión, que consisten en reproducciones coloridas de láminas de ensayo típicas, representando una gradación creciente de manchas y de corrosión. Los patrones quedan contenidos en embalajes plásticos como una placa;
- Solvente (iso-octano o similar)
- La figura 13 muestra el equipo usado en el ensayo.

Figura 13
EQUIPO DE PRUEBA DE CORROSIÓN EN COBRE
MARCA PETROTEST



iii) Metodología simplificada

- Colocar 30 ml de gasolina límpida y sin agua en suspensión o emulsionada en un tubo de ensayo (25 mm ó 150 mm) químicamente limpio y seco y, en el plazo de 1 min. después de concluir el pulimento final, colocar la lámina de cobre dentro del tubo de la muestra;
- Tapar el tubo con un corcho con pico para disipar los vapores y colocar en baño a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Durante el ensayo proteger el contenido del tubo de ensayo de la acción de la luz fuerte;
- Después de $3\text{ h} \pm 5\text{ min}$, verter el contenido del tubo de ensayo en un béquer, retirar la lámina utilizando una pinza de acero inoxidable y sumergir en el solvente. Retirar la lámina, secar con papel de filtro (por absorción, sin tallar) e inspeccionar, comparándolo con los patrones;
- Cuando una lámina esté en estado intermedio, clasificarla de acuerdo con el grado de corrosión más agresivo.

i) **Grado de aromáticos y olefínicos**

Importancia: media

i) Referencias

- ASTM D 1319, Hydrocarbon types in liquid petroleum products by Fluorescent Indicator Adsorption. Método de prueba estándar para tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente;

ii) Materiales y equipos

- Columna de adsorción hecha de vidrio²;
- Sílice gel, con área de 430 -530 m²/g; pH 5,5 a 7 (5% agua), y demás especificaciones previstas en ASTM D 1319;
- Indicador Fluorescente Gel;
- Alcohol isoamílico e isopropílico, acetona y solución tapón pH 4 y 7;
- Gas de presurización de la columna (nitrógeno o aire).

iii) Metodología simplificada

- Introducir aproximadamente 0,75 ml de muestra en la columna especial de adsorción construida en vidrio y recubierta en sílice activada;
- Una camada fina de sílice gel debe contener la mezcla de pigmentos fluorescentes. Cuando toda la muestra esté adsorbida en el gel, agregar el alcohol para desorción de la muestra a lo largo de la columna;
- Los hidrocarburos serán separados de acuerdo con la interacción de los componentes aromáticos, saturados y olefínicos. Los pigmentos fluorescentes serán separados selectivamente, con los hidrocarburos distintos y creando zonas de fracciones aromáticas, olefínicas y saturadas, visibles bajo la luz ultravioleta;
- Cuantificar el porcentaje de cada tipo de hidrocarburo de acuerdo con el largo de cada zona.

j) Octanaje: número de octano e IAD

Importancia: alta

i) Referencias

- ASTM D 2699, Research Octane Number (RON) of Spark-Ignition Engine Fuel. Método de prueba estándar para número de octano investigación en combustible para máquina de ignición por chispa;
- ASTM D 2700, Motor Octane Number (MON) of Spark-Ignition Engine Fuel. Método de prueba estándar para número de octano motor en combustible para máquina de ignición por chispa.

² Según la figura 1 de la norma D1319.

ii) Materiales y equipos

- Los ensayos son realizados en motores de gran capacidad y costo elevado (figura 14), donde se ajustan la tasa de compresión y la razón aire/combustible para las pruebas;
- Solventes iso-octano y n-heptano son utilizados para construir una escala de cero a 120.

Figura 14
MOTOR CFR PARA ANÁLISIS DEL OCTANAJE DE GASOLINAS



iii) Informaciones complementarias

- Las gasolinas típicas presentan octanajes que varían de 80 a 90. Estos datos son obtenidos cuando se alimenta el motor con gasolina y el golpeteo de las válvulas del motor son comparados con aquellos de las mezclas binarias (n heptano e iso octano) de referencia;
- En laboratorios donde no se dispone de este equipo, este parámetro puede ser evaluado por el analizador portátil de gasolina (GS 1000, IROX etc.) por medio de correlaciones estadísticas de datos de los espectros de infrarrojo. Se trata de una metodología alternativa de evaluación, pero no para medir el octanaje.

k) Densidad (manual o automática)

Presentada en la sección anterior.

l) Color y Aspecto

Presentado en la sección anterior.

IV. NORMAS TÉCNICAS DE LA INFRAESTRUCTURA NECESARIA PARA EL MANEJO DE NUEVOS COMBUSTIBLES

Se presentan las normas técnicas usadas en Brasil para manipular combustibles, reglamentar las estaciones de servicio, la manipulación en general, cuestiones de seguridad y, por último, los revestimientos especiales que deben ser aplicados en el interior de los tanques de almacenamiento. Estas normas se basan en normas internacionales y pueden ser comparadas a las normas vigentes en los países de América Central.

Desde el punto de vista de la resistencia de los materiales, cabe resaltar que los mayores problemas de compatibilidad entre los materiales y el gasohol surgen cuando los grados de etanol son superiores al 10%. En Brasil, la industria automotriz fue, a lo largo del tiempo, haciendo alteraciones en el circuito de distribución de combustible para poder trabajar con grados de etanol superiores al 20%.

Básicamente, para los componentes metálicos, el mayor problema es la corrosión producida por la posible presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos, en el etanol, además de iones, como el cloruro. El uso de aceros especiales y de acero carbono protegido con revestimientos específicos, como el polietileno, niquelados, etc., ha sido de gran valor. El hecho de trabajar con alcohol anhidro minimiza los problemas de corrosión si se le compara con el alcohol hidratado. El aluminio también debe ser evitado ya que reacciona con el etanol, causando daños en las piezas y alterando la calidad del combustible.

Considerando los materiales poliméricos, se puede decir que el etanol puede causar más hinchazón (swelling) en los polímeros más sensibles, como las gomas naturales y las nitrílicas permitiendo, en casos extremos, la solubilidad parcial, lo que provocaría un desgaste más rápido de la pieza o conexión. Sin embargo, este efecto es mínimo en grados inferiores al 10% de etanol. El uso de polímeros de ingeniería, como POM (polyoximetileno), PBT (polybutilenotereftalato), Viton o teflón ha sido una práctica en las industrias automotrices modernas, permitiendo gran inercia de los materiales poliméricos en presencia de combustibles con elevado grado de etanol, como es el caso de los automóviles brasileños, que funcionan con grados superiores al 20% y este grado puede llegar al 100% (en los automóviles a alcohol o flex).

En el cuadro 9 se presentan algunas normas brasileñas de almacenamiento y manipulación de combustibles, en el que se asegura la operatividad y la seguridad de los equipos con los nuevos combustibles en cuestión.

Cuadro 9
NORMAS BRASILEÑAS PARA EL MANEJO DE COMBUSTIBLES

Norma	Título
NBR13220	Manuseio e instalação de tanques subterrâneos de resina termofixa reforçada com fibra de vidro, de parede simples ou dupla. Manipulación e instalación de tanques subterrâneos de resina termofixa reforçada con fibra de vidro, de pared simple o dobre.
NBR13212	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em resina termofixa reforçada com fibra de vidro, de parede simples ou dupla. Estación de servicio -Construcción de tanque atmosférico subterrâneo en resina termofixa reforçada con fibra de vidro, de pared simple o dobre.
NBR13312	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono. Estación de servicio - Construcción de tanque subterrâneo en acero-carbono.
NBR13781	Posto de serviço - Manuseio e instalação de tanque subterrâneo de combustíveis. Estación de servicio - Manipulación e instalación de tanque subterrâneo de combustibles.
NBR13782	Posto de serviço - Sistemas de proteção externa para tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono. Estación de servicio - Sistemas de protección externa para tanque atmosférico subterrâneo en acero-carbono.
NBR13783	Posto de serviço - Instalação do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis - SASC. Estación de servicio - Instalación del sistema de almacenamiento subterrâneo de combustibles - SASC.
NBR13784	Detecção de vazamento em postos de serviço. Detección de pérdida en estaciones de servicio.
NBR13785	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado. Estación de servicio – Construcción de tanque atmosférico de pared doble, encamisado.
NBR13787	Controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) nos postos de serviços. Control de estoque de los sistemas de almacenamiento subterrâneo de combustibles (SASC) en las estaciones de servicio.
NBR13788	Proteção catódica para sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) em posto de serviço. Protección catódica para sistemas de almacenamiento subterrâneo de combustibles (SASC) en estaciones de servicio.
NBR14639	Posto de serviço - Instalações elétricas. Estación de servicio – Instalaciones eléctricas.
NBR14722	Posto de serviço - Tubulação não-metálica. Estación de servicio - Cañería no-metálica.
NBR14867	Posto de serviço - Tubos metálicos flexíveis. Estación de servicio - Tubos metálicos flexibles.
NBR15005	Posto de serviço - Válvula antitransbordamento. Estación de servicio - Válvula antidesbordamiento.
NBR15015	Posto de serviço - Válvulas de esfera flutuante. Estación de servicio - Válvulas de esfera flotante.
NBR15118	Posto de serviço - Câmaras de contenção construídas em polietileno. Estación de servicio - Câmaras de contención construídas en polietileno.
NBR15138	Armazenagem de combustível - Dispositivo para descarga selada. Almacenamiento de combustible - Dispositivo para descarga sellada.
NBR15139	Armazenagem de combustível - Válvula de retenção instalada em linhas de sucção. Almacenamiento de combustible - Válvula de retención instalada en líneas de succión.
NBR15205	Armazenamento de combustível - Revestimento interno de tanque instalado, com a criação de parede dupla e espaço intersticial. Almacenamiento de combustible - Revestimiento interno del tanque instalado con pared doble y espacio intersticial.
NBR15288	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Posto revendedor veicular (serviços) – Plano de Atendimento à Emergência (PAE). Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Estación de servicio - Plan de Atención a Emergencias (PAE).
NBR7505	Armazenagem de petróleo, seus derivados líquidos e álcool carburante. Almacenamiento de petróleo, sus derivados líquidos y alcohol carburante.
NBR7505-4	Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 4: Proteção contra incêndio. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 4: Protección contra incendio.

Fuente: Associação Brasileira de Normas Técnicas (s/f), www.abnt.com.br

De las normas arriba mencionadas, merecen especial atención las normas NBR 7505 y NBR 7505-4, las cuales están siendo desglosadas en siete normas, de acuerdo con el cuadro 10.

Cuadro 10
NORMAS BRASILEÑAS PARA EL MANEJO DE COMBUSTIBLES (EN FASE DE REVISIÓN)

Proyecto N°	Norma a ser sustituida	Título
34:000.04-030/1	NB 98:1966	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 1: Disposições gerais. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 1: Disposiciones generales.
34:000.04-030/2	NB 98:1966 e ABNT NBR 7505-1:2000	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 2: Armazenamento em tanques e em vasos. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles -Parte 2: Almacenamiento en tanques y en vasos.
34:000.04-030/3	NB 98:1966	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 3: Sistemas de tubulações. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 3: Sistemas de cañerías.
34:000.04-030/4	NB 98:1966	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 4: Armazenamento em recipientes e em tanques portáteis. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 4: Almacenamiento en recipientes y en tanques portátiles.
34:000.04-030/5	NB 98:1966	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 5: Operações. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 5: Operaciones.
34:000.04-030/6	NB 98:1966	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 6: Instalações e equipamentos elétricos. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles -Parte 6: Instalaciones y equipos eléctricos.
34:000.04-030/7	NB 98:1966 ABNT NBR 7505-4:2000	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis-Parte 7: Proteção contra incêndio para parques de estacionamento com tanques estacionários. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 7: Protección contra incendio en parques de estacionamiento con tanques fijos.

Fuente: Associação Brasileira de Normas Técnicas (s/f), www.abnt.com.br

Como se puede comprobar analizando estas normas, éstas se basan en normas brasileñas e internacionales, como ASTM, NFPA, API y UL y presentan la siguiente información:

- a) Parte 1. Clasificación de los tipos de combustibles y definiciones.
- b) Parte 2. Condiciones exigibles para proyectos de instalación de almacenamiento de combustibles, en tanques fijos, con capacidad superior a 450 L, a presión manométrica igual o inferior a 103,4 kPa (15 psig), medida en la parte superior del tanque.
- c) Parte 3. Determinación de los requisitos para los sistemas de cañerías de las instalaciones de almacenamiento, manipulación y uso de productos inflamables o combustibles.
- d) Parte 4. Manipulación de combustibles en recipientes portátiles.
- e) Parte 5. Aplicación en operaciones que envuelven el uso o manipulación de líquidos inflamables y combustibles, sea esta una actividad principal o eventual.

- f) Parte 6. Clasificación de las áreas eléctricas donde los combustibles y líquidos inflamables son almacenados o manipulados a temperaturas iguales o superiores a las de sus puntos de fulgor, aunque esto ocurra eventualmente.
- g) Parte 7. Establece las exigencias mínimas para los proyectos de sistemas contra incendio con agua y espuma, destinados a instalaciones de almacenamiento de combustibles en tanques fijos.

Por medio de la mayor empresa brasileña de petróleo (PETROBRAS), con vasta experiencia en manipulación de derivados de petróleo y alcohol etílico combustible, se obtuvo información de la diferencia en el revestimiento interno de los tanques de almacenamiento, cuando estos se destinan a gasolina para automóviles (revestimiento I) y al alcohol etílico (revestimiento II), según la norma Petrobrás N-1201 (véase el anexo I).

El gasohol y la gasolina exenta de alcohol son almacenados en tanques que reciben una capa de pintura de fondo, tipo epoxi-fosfatado de cinc, de espesor superior a 100 μm . Después de un período mínimo de 16 y máximo de 48 horas, el tanque debe recibir dos capas de pintura de acabado epoxi sin solvente.

A su vez, para el almacenamiento de etanol, el tanque debe recibir una sola mano de pintura de cinc etil silicato, según la norma Petrobrás N-1661 (véase el anexo II). Para ser aplicada, esta pintura debe cumplir los requisitos del cuadro 11.

Cuadro 11
ESPECIFICACIONES PARA LA PINTURA DE CINCO ETIL SILICATO SEGÚN LA NORMA
PETROBRÁS N-1661

Ensayos	Espesor Película seca (μm)	Requisitos mínimo	Requisitos máximo
Masa Específica, g/cm ³		1,9	-
Sólidos por masa, %		75	-
Tiempo de secado al toque, min	75	-	10
Tiempo de secado a presión, min	75	-	60
Tiempo de secado completo, h	75	-	2
Tiempo de secado p/repintar, h	75	30	48
Tiempo de vida útil- "pot life", h		4	-
Viscosidad, SCF4 ^{a/}		15	30

Fuente: Norma Petrobrás N-1661.

a/ Ensayo realizado 15 minutos después de mezclar los componentes.

Una vez que la película está seca, debe presentar las siguientes características:

Cuadro 12
ESPECIFICACIONES DE LA PELÍCULA SECA DE CINC ETIL SILICATO SEGÚN LA NORMA
PETROBRÁS N-1661

Ensayos	Espesor capa seca (μm)	Requisitos mínimo	Requisitos máximo
Resistencia a la niebla salina, h	75	720	-
Resistencia a 100% de humedad relativa, h	75	720	-
Resistencia a la inmersión en agua salada (NaCl 3,5%) 40°C,h	75	720	-
%Zn metálico en la película seca, en masa	-	75	-

Fuente: Norma Petrobrás N-1661.

V. RECOMENDACIONES

Las especificaciones de un combustible son fruto del seguimiento histórico de la calidad de los productos que pueden ser producidos en el parque industrial de un país, de tendencias internacionales, de adelantos tecnológicos proporcionados por la industria de automóviles y de cuestiones estratégicas, entre otras. Se trata de un asunto que merece el seguimiento continuo de equipos multidisciplinarios. Frente a este hecho, caben algunas recomendaciones:

- 1) Hacer un levantamiento continuo de la gasolina regular producida en todos los países de América Central, cuantificando los grados de parafinas, aromáticos, oleofinas y nafténicos, así como el grado de azufre y benceno.
- 2) Trabajar de manera conjunta en la especificación de la gasolina regular y del gasohol, es decir:
 - Determinar los parámetros de octanaje - valores de IAD y RON para el gasohol, en lugar de establecer este parámetro para la gasolina regular;
 - Determinar la estabilidad a la oxidación -período de inducción a 100 °C para el gasohol en lugar de la gasolina regular;
 - Buscar reducir gradualmente el grado de azufre, a fin de provocar menos impacto ambiental;
 - Aumentar gradualmente la estabilidad a la oxidación necesaria para el gasohol.
- 3) Establecer que el grado de etanol en el gasohol esté obligatoriamente determinado cuando este producto es entregado en las estaciones de servicio, a fin de uniformizar el producto comercializado. También se puede realizar el ensayo de aspecto visual (evitar que el gasohol contenga partículas en suspensión provenientes de la producción del etanol) y masa específica.
- 4) Monitorear la calidad del etanol anhidro continuamente, sobre todo al iniciar el proceso de mezcla, garantizando la adecuación a la especificación.
- 5) Desalentar la producción de etanol en destilerías de cobre.
- 6) Organizar grupos de estudio con empresas manufactureras de automóviles y fabricantes de combustibles para discutir especificidades técnicas y minimizando problemas para el consumidor de forma similar a lo que se está haciendo, con éxito, en Brasil.
- 7) Para la manipulación/bombeo de etanol anhidro, utilizar, en lo posible, materiales poliméricos más inertes como gomas con aditivos o mezclas de polímeros, además de polímeros de ingeniería como viton, teflón, PBT, POM y otros a fin de reducir el mantenimiento de los equipos. Si no es posible, intensificar las inspecciones de mantenimiento a fin de minimizar problemas y recoger datos históricos para fundamentar futuras decisiones.
- 8) Implementar un programa de monitoreo de calidad de los combustibles a fin de detectar adulteraciones o no conformidades. En Brasil, este trabajo se realiza con éxito por medio de acuerdos entre los laboratorios de las universidades, montados especialmente para esa finalidad, y la agencia reguladora. Este modelo permite colocar profesionales académicos calificados al servicio de la sociedad y de los gobiernos garantizando el monitoreo imparcial y un mejoramiento permanente de la calidad de los combustibles comercializados.

VI. INFRAESTRUCTURA BÁSICA NECESARIA PARA EL ANÁLISIS DE COMBUSTIBLES

El cuadro 13 presenta una lista de los principales materiales necesarios para satisfacer las normas más importantes de caracterización de combustibles (gasohol y alcohol anhidro combustible), los precios por unidad en dólares obtenidos a partir de cotizaciones en reales brasileños y convertidos a dólares americanos. Son necesarias algunas consideraciones:

- 1) Los modelos y proveedores presentados no son las únicas opciones para cumplir normas específicas, sino equipos modernos y de calidad capaces de satisfacer completamente los requisitos exigidos por las normas.
- 2) Los valores presentados fueron considerados para importación directa sin tasas. Esas tasas deben ser verificadas caso por caso dada la especificidad de la legislación aplicada.
- 3) El laboratorio no necesita contar con todos los equipos enumerados en la lista, pero en algunos casos, necesitará adquirir más de un ejemplar del mismo equipo.
- 4) Los motores CFR, equipos de costo elevado (más de U\$S 200.000,00) no están cotizados en esta lista.
- 5) En algunos casos presentamos cotizaciones de distintos proveedores para el mismo equipo.
- 6) Además de los equipos, presentamos algunos materiales de consumo esenciales, a fin de dar una idea general clara de lo que se necesita para la ejecución de los ensayos fundamentales.

Cuadro 13
EQUIPOS, MODELO/MARCA, PROVEEDORES Y PRECIOS (EN DÓLARES AMERICANOS) PARA CUMPLIR LAS NORMAS DE
CARACTERIZACIÓN DE COMBUSTIBLES

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
1	Densímetro para alcohol y sus mezclas con agua, banda 0,800 a 0,850 g/cm ³	NBR 5992 NBR 5995			Bioquímica	30,45
2	Termómetro para alcohol y sus mezclas con agua (graduación 0,5 °C con lecturas entre -10 y 40 °C -250 mm de largo)	NBR 5994	Incoterm		Bioquímica	25,00
3	Probeta de vidrio 1000 mL				Bioquímica	13,64
4	Conductivímetro equipado con célula de medición con constante aproximada de 0,1 cm ⁻¹	ASTM D1125 NBR 10547	Digimed	DM 31	Datamed	2 315,91
				célula DMC-001M y K= 0,1cm		531,82
5	Solución patrón de conductividad		Digimed	146,9	Datamed	32,73
7	Béquer		Laborglas	cuello largo, altura 5,5cm, diámetro 3,50	Bioquímica	7,27
8	Medidor de pH con impedancia mínima de entrada de 10 ¹³ ohm y resolución de +/-0,1 – digital	NBR 10891	GEHAKA	PG1800	Datamed	534,09
		NBR 7353				
		ASTM E70				
9	Electrodo de vidrio combinado de doble unión, Ag/AgCl con electrolito de referencia y electrolito de medición, llenos con soluciones de KCl 3 mol L ⁻¹ acuosa saturada con AgCl, y LiCl 3 mol L ⁻¹ en etanol, respectivamente	NBR 10891 NBR 7353 ASTM E70	Analion	NSH7049	SOS	112,27

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
10	Solución tapón con pH de aproximadamente 7;	NBR 10891	Radiometer Análitica	pH Standard solution ph7,000 at 25" c/certificado	Sovereign	88,64
	Solución tapón con pH de aproximadamente 4;	NBR 7353	Radiometer Análitica	pH Standard solution ph4,005 at 25" c/certificado	Sovereign	88,64
	Solución de KCl 3 mol L ⁻¹ acuosa, saturada con AgCl;	ASTM E70			Omega	6,82
11	Béquer		Vidrolabor		Bioquímica	8,64
12	Densímetro automático según especificado en el inciso 6.1 de la Norma ASTM D4052	ASTM D4052	Anton Paar	DMA4500	Polimate	13.636,36
	Densímetro automático		KYOTO	DA500	ICR3	18.409,09
13	Jeringas con capacidad de 3mL a 5mL			BRAUN	Bioquímica	18,18
14	Densímetro de vidrio graduado en unidades de densidad o densidad relativa según Norma ASTM D1298, calibrado (diesel banda 0,800 a 0,850 y 0,850 a 0,950 g/cm ³) (gasolina banda 0,700 a 0,750 y 0,750 a 0,850 g/cm ³)	Resolución CNP n° 6 de junio de 1970 ASTM D1298		Diesel	Bioquímica	30,45
				Gasolina		
				Gasolina		
15	Termómetro de acuerdo con la ASTM D1298, calibrado	ASTM D1298	Incoterm	alcohol	Bioquímica	118,18
				diesel/gasolina		41,82

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
16	Probeta de vidrio con diámetro interno de 25 mm, superior al del densímetro de vidrio, con altura suficiente para contener la muestra en un nivel que, estando el densímetro en equilibrio, queda con la extremidad inferior a por lo menos 2,5 cm arriba del fondo de la probeta 1000 mL	ASTM D1298	Laborglas		Bioquímica	18,18
17	Baño de temperatura constante y de dimensiones tales que, en caso necesario, puede acomodar la probeta con la muestra completamente sumergida.		Julabo	EH-39	ICR3	2.590,91
18	Probeta de vidrio calibrada de 100,0 mL, graduada en subdivisiones de 1,0 mL, con boca esmerilada y tapa.	NBR 13992			RED	50,00
19	Probeta de vidrio de 1 L o béquer de 1 L.		Laborglas		Bioquímica	13,64
20	Destilador automático compuesto de: condensador, baño de enfriamiento, fuente de calentamiento, sistema para medición y registro automático de la temperatura y de los volúmenes recuperados asociados en el cilindro colector, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	HDA627 código 0627.000-00	Pensalab	23.636,36
			Tanaka	AD86	ICR3	17.272,73
21	Probeta de vidrio con base de metal con capacidad para 100,0 mL para recoger el destilado;	ASTM D 86	Herzog	código 511-003	Pensalab	195,35
22	Gotero	ASTM D86	Herzog	código 301.016	Pensalab	88,26

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
23	Balón de destilación con capacidad para 100 mL, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	código 510-009	Pensalab	121,90
24	Balón de destilación con capacidad para 125 mL, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	código 510.005 c/bocal recto	Pensalab	68,35
25	Sensor de temperatura PT100 calibrado	ASTM D 86	Herzog	código 636-077 c/certificado en 03 puntos	Pensalab	1.234,04
26	Dispositivo centralizador de PT100 p/destilador c/bocal recto	ASTM D 86	Herzog	código 413-220	Pensalab	159,01
27	Placas de soporte del balón de destilación en cerámica para gasolina y solventes;	ASTM D 86	Herzog	código 305.052 c/38mm	Pensalab	135,93
				código 305053 c/50mmm		
28	Probeta de 5 mL calibrada para medir el residuo (destilador)	ASTM D 86		Clase "A"	RED	34,09
29	Analizador por fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDX)	ASTM D4294	Shimadzu	EDX800	Shimadzu	54.545,45
			Tanaka	RX-360SH	ICR3	25.545,45
30	Dibutilazufre PA, con certificado declarando el contenido de azufre;	ASTM D4294	Merck	frasco c/100 mL	Merck	173,18
31	Aceite mineral conteniendo menos de 2 mg/Kg de azufre;	ASTM D4294	Conostan		Danon	409,09
32	Célula portamuestra (vasos)	ASTM D4294		SC4031	Anacom	118,18

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
33	Película fina tipo mylar (6 micrones) caja c/1000 unidades	ASTM D4294	Anacon	TF160-2510	Anacom	159,09
			Shimadzu		Shimadzu	285,38
34	Balanza analítica calibrada, 04 decimales	ASTM D4294	Mettler	Modelo AB204 SRF	Micronal	5.000,00
35	Analizador portátil de gasolina Petrospec - GS 1000	ASTM D 6277	Petrospec	BTGS1000 plus	Pensalab	26.818,18
36	Filtros de combustible de teflón p/ Petrospec	ASTM D 6277	Petrospec	código BTGS 1420 código 3926.90.90	Pensalab	122,54
37	Impresora acoplada al equipo		HP		Pensalab	363,64
38	Período de Inducción c/04 bombas p/prueba en bloque de aluminio	ASTM D525, D873, D942	E.Technol	AD0525-530	Pensalab	25.000,00
	Período de Indução c/04 bombas y 04 manómetros digitales		Petrospec	OBA-1/T	ICR3	25.454,55
39	Bomba para período de inducción sin manómetro		AISI	código AD0525.0000	Pensalab	2.090,91

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
40	Manómetro para período de inducción (cabeza de transductor de presión c/cable y conexión)			código AD0525-S11	Pensalab	2.347,35
	Manómetro digital para período de inducción				ICR3	2.636,36
41	Equipo para grado de goma	ASTM D381	Herzog	código 9151.000-01	Pensalab	8.181,82
			Petrospec		ICR3	14.090,91
42	Manómetro para grado de goma		Herzog	código 307.027	Pensalab	696,90
43	Equipo para presión de vapor		Herzog	código 0971.000-00	Pensalab	16.818,18
	Mini-presión de vapor automático	ASTM D323 E D4953	GRABNER	CCA-VPSH	ICR3	15.500,00

Cuadro 13 (Continuación)

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio –US\$
44	Equipo para prueba de corrosión en cobre	ASTM D130 DIN 51759 e IP154	Herzog	código 9011.000-00	Pensalab	10.000,00
	Baño para prueba de corrosión en lámina de cobre	ASTM D130	Petrospec		ICR3	6.954,55
45	Analizador de gasolina	ASTM D4052	GRABNER	IROX2000	ICR3	29.090,91
46	Cromatógrafo a gas con detector FID		Varian			40.000,00
47	Sistema de Extracción para laboratorio					150.000,00

Fuente: Elaboración propia.

BIBLIOGRAFÍA

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (s/f), consultado en febrero 2006 (www.anp.gov.br), Brasil, portaria 309 de 27/12/2001.

_____ (s/f) Consultado en febrero 2006 (www.anp.gov.br), Brasil, portaria 36 de 06/12/2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (s/f), consultado en febrero 2006 (www.abnt.com.br)

Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotivos (s/f), consultado en febrero de 2006 (www.anfavea.com.br), Brasil.

Horta Nogueira, L.A. (2005), *Perspectivas de sostenibilidad energética en los países de la Comunidad Andina*, CEPAL, marzo.

_____ (2004), *Aspectos complementarios para la definición de un programa de bioetanol en América Central*, CEPAL, mayo.

Pereira, R.C.C. and V.M.D. Pasa (2006), “Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline”, *Fuel* 85, pp. 1860-1865.

_____ (2005), “Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline”, *Energy & Fuels* 19, pp. 426-432.

Pereira, R.C.C. (2003), *Estudo dos parâmetros que influenciam na formação de goma de gasolinas automotivas, dissertação de mestrado*, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Pumphrey J. A., J. I. Brand y W.A. Scheller (2000), “Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends”, *Fuel* 79, pp. 1405-1411.

Silva, R., R. Cataluna, E.W. Menezes, D. Samios y C.M.S. Piatnicki (2005), “Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline”. *Fuel* 84, pp. 951-959.

NORMAS CONSULTADAS

- Norma NBR 5992, Determinação da massa específica e do teor alcoólico do Álcool Etílico e suas misturas com água.
- Norma NBR 9866, Álcool Etílico – Verificação da alcalinidade e determinação da acidez total.
- Norma NBR 10422, Álcool Etílico – Determinação do teor de sódio por fotometria de Chama.
- Norma NBR 10547, Álcool Etílico – Determinação da condutividade elétrica.
- Norma NBR 10893, Álcool Etílico – Determinação do teor de cobre por espectrofotometria de absorção atômica.
- Norma NBR 10894, Álcool Etílico – Determinação dos íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica.
- Norma NBR 10895, Álcool Etílico – Determinação do teor de íon cloreto por técnica potenciométrica.
- Norma NBR 11331, Álcool Etílico – Determinação do teor de ferro por espectrofotometria de absorção atômica.
- Norma NBR 12120, Álcool Etílico – Determinação do teor de sulfato por volumetria.
- Norma NBR 13993, Álcool Etílico – Determinação do teor de hidrocarbonetos.
- Norma ASTM D512, Chloride ion in water.
- Norma ASTM D1125, Electrical conductivity and resistivity of water.
- Norma ASTM D1613, Acidity in volatile solvents and chemical intermediates used in paint, varnish, lacquer and related products.
- Norma ASTM D4052, Density and relative density of liquids by digital density meter.
- Norma ASTM D5501, Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography.
- Norma NBR 13992, Gasolina Automotiva - Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC).
- Norma ASTM D 4057, Prática Estándar para Mustreo Manual de Petróleo y Productos de Petróleo.

- Norma ASTM D 86, Distillation of Petroleum Products.
- Norma ASTM D 130, Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test.
- Norma ASTM D 381, Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
- Norma ASTM D 525, Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
- Norma ASTM D 1298, Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.
- Norma ASTM D1319, Hydrocarbons types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption.
- Norma ASTM D 2622, Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry.
- Norma ASTM D 2699, Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Research Method.
- Norma ASTM D 2700, Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Motor Method.
- Norma ASTM D 3237, Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy.
- Norma ASTM D 3606, Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography.
- Norma ASTM D 4052, Density and Relative Density of Liquid by Digital Density Meter.
- Norma ASTM D 4294, Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.
- Norma ASTM D 4953, Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenated Blends (Dry Method)
- Norma ASTM D 323, Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method).
- Norma ASTM D 6277, Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy
- Norma NBR 7505, Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis (partes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).
- Norma Petrobrás N-1201, Pintura interna de tanques.
- Norma Petrobrás N-1661, Tinta de Zinco Etil-silicato.

PINTURA INTERNA DE TANQUES

Procedimento

Esta Norma substitui e cancela a sua revisão anterior.

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos seus itens.

Requisito Técnico: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada: Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o seu aprimoramento, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As Normas Técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho - GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelas Unidades da Companhia e das suas Subsidiárias, são aprovadas pelas Subcomissões Autoras - SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando as Unidades da Companhia e as suas Subsidiárias) e homologadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Unidades da Companhia e das suas Subsidiárias). Uma Norma Técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As Normas Técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N - 1. Para informações completas sobre as Normas Técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma fixa o procedimento para seleção do esquema de pintura interna de tanques.

1.2 Esta Norma se aplica a procedimentos iniciados a partir da data de sua edição.

1.3 Esta Norma contém somente Requisitos Técnicos.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contém prescrições válidas para a presente Norma.

PETROBRAS N-5	- Limpeza de Superfície de Aço por Ação Físico-Química;
PETROBRAS N-6	- Tratamento de Superfície de Aço com Ferramentas Manuais;
PETROBRAS N-7	- Tratamento de Superfícies de Aço com Ferramentas Mecânicas;
PETROBRAS N-9	- Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento;
PETROBRAS N-13	- Aplicação de Tinta;
PETROBRAS N-1204	- Inspeção Visual de Superfícies de Aço para Pintura;
PETROBRAS N-1219	- Cores;
PETROBRAS N-1661	- Tinta de Zinco Etil-Silicato;
PETROBRAS N-2137	- Determinação de Descontinuidade em Película Seca de Tinta;
PETROBRAS N-2629	- Tinta de Acabamento Epoxi sem Solvente;
PETROBRAS N-2630	- Tinta Epoxi-Fosfato de Zinco de Alta Espessura;
ISO 8501-1	- Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products;
ASTM D 1640	- Standard Test Methods for Drying, Curing, for Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature;
ASTM D 4541 A.4	- Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers;
STG 2222	- Definition of Preparation Grades For High-Pressure Water Jetting: - Without Addition of Solid Abrasives; - Of Corroded and Coated Steel Surfaces; - At Different Initial Conditions.

3 CONDIÇÕES GERAIS

3.1 Os esquemas de pintura aqui normalizados são estabelecidos levando-se em conta os tipos de tanque nos quais são aplicados, os ambientes corrosivos, os produtos armazenados e as temperaturas a que estão sujeitos.

3.2 Os esquemas de pintura abrangem aqueles destinados aos tanques para armazenamento dos seguintes produtos: petróleo, óleo lubrificante, nafta, gasolina automotiva e de aviação, querosenes, gasóleos, hexano, aguarrás mineral, solvente para borracha, álcool etílico, óleo diesel, óleo combustível, líquido gerador de espuma, água doce, água salgada, lastros e interfaces.

3.3 Fica a critério de cada unidade operacional a proteção interna anti-corrosiva de tanques que armazenam produtos de uso específico e não constantes da relação citada anteriormente.

3.4 A pintura de fábrica ("shop primer"), quando existente, deve ser removida imediatamente antes da aplicação dos esquemas de pintura previstos nesta Norma.

3.5 No caso de retoque de pintura existente, deve ser repetido o esquema original. Caso haja impossibilidade de se efetuar jateamento abrasivo, preparar a superfície segundo a norma PETROBRAS N-7. Excepcionalmente, em locais inacessíveis, se admite limpeza manual segundo a norma PETROBRAS N-6.

3.6 Em quaisquer dos esquemas de pintura previstos nesta Norma, submeter a superfície a ser pintada a processo de limpeza por ação físico-química, segundo a norma PETROBRAS N-5, apenas nas regiões onde, durante a inspeção, constataram-se vestígios de óleo, graxa ou gordura e outros contaminantes. Efetuar, conforme a TABELA 1, o tratamento da superfície, utilizando jato abrasivo ou hidrojateamento, sendo que este último somente deve ser utilizado em serviços de manutenção, uma vez que este tratamento não é recomendado para pinturas novas.

TABELA 1 - MÉTODO DE TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE

Revestimento	Procedimento para Tratamento da Superfície	Grau de Acabamento para o Jato Abrasivo (norma ISO-8501-1)	Grau de Acabamento para o Hidrojateamento (norma STG 2222)
I e II	Tratar com jato abrasivo ou hidrojateamento conforme norma PETROBRAS N-9	Grau SA 2 1/2	Grau DW3

Nota: Tanques com temperatura de operação acima de 120 °C não são pintados internamente.

3.7 O intervalo de tempo para aplicação de qualquer tinta sobre outra, deve ser o exigido pela anterior para repintura. Para os esquemas de pintura em que estejam previstas tintas à base de resina epoxi, caso seja ultrapassado o prazo máximo de repintura, deve-se abrir um perfil de ancoragem utilizando ferramentas mecânicas tais como escova rotativa, lixadeira, ou utilizando jateamento abrasivo ("brush off") ou ainda o hidrojateamento padrão DW1 em toda a superfície. Antes das demãos de acabamento efetuar limpeza com solvente não oleoso. O valor da aderência à tração do esquema completo, segundo a norma ASTM D 4541 A.4, não deve ser inferior a 12 MPa.

3.8 Antes do preparo da superfície a ser pintada, fazer inspeção visual em toda a superfície, segundo a norma PETROBRAS [N-1204](#). Identificar os pontos que apresentarem vestígios de óleo, graxa ou gordura, o grau de corrosão em que se encontra a superfície (A, B, C, ou D, acordo com a norma ISO 8501-1), assim como os pontos em que a pintura, se existente, estiver danificada.

3.9 Na aplicação dos esquemas de pintura devem ser seguidas as recomendações da norma PETROBRAS [N-13](#).

3.10 Deve ser feito controle de continuidade da película com emprego de detector de descontinuidades, no esquema de pintura previsto no item 4.2.1, de acordo com a norma PETROBRAS [N-2137](#).

3.11 Os tanques pintados só podem ser colocados em operação após decorridos 7 dias da aplicação da última demão da tinta de acabamento.

3.12 Na pintura do teto, devem ser tomados cuidados especiais no sentido de permitir a proteção anti-corrosiva das regiões de apoio do teto sobre sua estrutura de sustentação.

4 CONDIÇÕES ESPECÍFICAS

4.1 Especificação do Esquema de Pintura

Para especificar o esquema de pintura a ser utilizado, deve ser consultada a TABELA 2, e enquadrar o tanque a ser pintado em uma das situações previstas, verificando qual o revestimento recomendado.

TABELA 2 - ESPECIFICAÇÃO DO ESQUEMA DE PINTURA

Tipo de Tanque	Temperatura de Operação	Produto Armazenado	Região a ser Pintada	Esquema de Pintura
Teto fixo	Até 60 °C	Água salgada Água doce potável ou não Gasolinas Lastro Líquido gerador de espuma Óleo diesel Querosenes	A pintura deve abranger toda a superfície interna	Revestimento I
Teto fixo	Até 120 °C	Gasóleo Óleo combustível Óleo lubrificante Petróleo	A pintura deve abranger todo o fundo e teto do tanque. No costado devem ser pintadas 2 faixas circunferenciais de 1 m de altura, uma a partir do fundo e outra a partir do teto. As colunas de sustentação do tanque devem ser pintadas 1 m de altura a partir do fundo e 1 m a partir do teto.	Revestimento I
Teto flutuante	Até 80 °C	Gasolinas Naftas Óleo diesel Petróleo Querosenes	A pintura deve abranger toda a superfície interna	Revestimento I
Horizontal e subterrâneo	Até 60 °C	Produtos claros exceto álcool etílico	A pintura deve abranger toda a superfície interna	Revestimento I
Teto fixo	Até 60 °C	Aguarrás mineral Hexano Solvente para borracha	A pintura deve abranger todo o fundo do tanque e uma faixa circunferencial de 1 m de altura a partir do fundo.	Revestimento I
Teto fixo, flutuante, horizontal ou subterrâneo	Até 120 °C	Esta condição é específica para armazenamento de álcool etílico	A pintura deve abranger toda a superfície interna.	Revestimento II

4.2 Esquemas de Pintura

4.2.1 Revestimento I

4.2.1.1 Tinta de Fundo

Após a inspeção e o preparo da superfície, conforme descritos nos itens 3.7 e 3.8, aplicar uma demão de tinta epoxi-fosfato de zinco de alta espessura, norma PETROBRAS N-2630, por meio de rolo, trincha ou pistola. A espessura mínima de película seca deve ser de 100 µm. O intervalo para aplicação da tinta de acabamento deve ser de, no mínimo, 16 horas e, no máximo, 48 horas.

4.2.1.2 Tinta de Acabamento

Aplicar 2 demãos de tinta de acabamento epoxi sem solvente, norma PETROBRAS N-2629, aplicadas a rolo ou pistola sem ar com espessura mínima de película seca de 150 µm por demão. A primeira demão deve ser de cor verde-pastel (3582) e a segunda de cor branca (0095), de acordo com a norma PETROBRAS N-1219. A segunda demão deve ser aplicada assim que a primeira demão estiver “seca ao toque” como definido pela norma ASTM D 1640.

- Notas:
- 1) A tinta de acabamento epoxi sem solvente, norma PETROBRAS [N-2629](#), desde que recomendado pelo fabricante, pode ser aplicada em 2 demãos de 200 μm , por demão, diretamente sobre a superfície tratada, dispensando-se neste caso, a aplicação da tinta de fundo. Nesta condição, a tinta deve ser aplicada, obrigatoriamente, por meio de pistola sem ar.
 - 2) Deve ser feito controle de continuidade da película com emprego de detetor de Descontinuidade ("holiday detector") de acordo com a norma PETROBRAS [N-2137](#).

4.2.2 Revestimento II

Após a inspeção e o preparo da superfície, conforme descritos nos itens 3.7 e 3.8, aplicar 1 demão de tinta de zinco etil silicato, conforme a norma PETROBRAS [N-1661](#), por meio de pistola convencional (com agitação mecânica) ou pistola sem ar (com agitação mecânica), com espessura mínima de película seca de 75 μm .

TINTA DE ZINCO ETIL-SILICATO

Especificação

Esta Norma substitui e cancela a sua revisão anterior.

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos seus itens.

Requisito Técnico: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada: Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o seu aprimoramento, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 14

Pintura e Revestimentos
Anticorrosivos

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho - GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras - SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

PREFÁCIO

Esta Norma PETROBRAS N-1661 REV. G JUL/2001 é a Revalidação da norma PETROBRAS N-1661 REV. F DEZ/95, não tendo sido alterado o seu conteúdo.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma fixa as características, verificáveis em laboratório, exigíveis para tinta de zinco etil-silicato, fornecida em dois recipientes: um contendo o pó de zinco (componente A) e o outro a solução de etil-silicato (componente B).

1.2 Esta Norma se aplica a procedimentos iniciados a partir da data de sua edição.

1.3 Esta Norma contém Requisitos Técnicos e Práticas Recomendadas

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente Norma.

PETROBRAS N-1288	- Inspeção de Recebimento de Recipientes Fechados;
PETROBRAS N-1306	- Determinação do Tempo de Secagem de Películas de Tinta;
PETROBRAS N-1338	- Determinação da Resistência de Película a Imersão;
PETROBRAS N-1363	- Determinação de Vida Útil da Mistura, ("Pot-Life") de Tintas e Vernizes;
PETROBRAS N-1367	- Determinação do Teor de Sólidos, por Massa, em Tintas e Produtos Afins;
PETROBRAS N-1987	- Revalidação de Prazo de Validade de Tintas;
ABNT NBR 6639	- Pó de Zinco - Determinação dos Componentes;
ABNT NBR 8094	- Materiais Metálicos Revestidos e Não Revestidos - Corrosão por Exposição à Névoa Salina;
ASTM D 185	- Standard Test Methods for Coarse Particles in Pigments, Pastes, and Paints;
ASTM D 1200	- Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup;
ASTM D 1475	- Standard Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products;
ASTM D 2247	- Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity;
ASTM D 2371	- Standard Test Method for Pigment Content of Solvent - Type Paints;
SIS-055900	- Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces.

3 CONDIÇÕES GERAIS

3.1 Aparência do Componente A

3.1.1 O zinco (componente A) deve ter aparência de um pó fino, de cor cinza, isento de aglomerados.

Nota: Admite-se o fornecimento do pó de zinco sob a forma pré-dispersa.

3.2 Embalagem

3.2.1 O formato da lata do componente A deve ser cilíndrico circular reto.

3.2.2 A embalagem do componente B (solução de etil-silicato) deve ser apropriada, de maneira a manter inalteradas as características do produto durante o armazenamento.

3.2.3 Na vedação das embalagens não deve ser utilizado material passível de causar degradação ou contaminação da tinta.

3.3 Estado e Enchimento dos Recipientes

3.3.1 Os recipientes que contêm os componentes desta tinta devem se apresentar em bom estado de conservação, devidamente rotulados ou marcados na superfície lateral, conforme as exigências desta Norma e da norma PETROBRAS [N-1288](#).

3.3.2 Os recipientes, devem conter, no mínimo, a quantidade correspondente à respectiva indicação.

3.4 Estabilidade em Armazenagem

3.4.1 Os componentes A e B devem apresentar estabilidade à armazenagem, em recipiente fechado a temperatura inferior a 40 °C, que garanta a sua utilização por no mínimo 6 meses após a data de sua fabricação.

3.4.2 Admite-se a revalidação deste prazo de utilização por dois períodos adicionais de 3 meses mediante a repetição e aprovação prévia dos ensaios executados por ocasião do fornecimento, conforme a norma PETROBRAS [N-1987](#).

3.5 Diluição

Quando necessário, para facilitar sua aplicação, esta tinta pode ser diluída, conforme instruções do fabricante.

3.6 Marcação

Os recipientes devem trazer, no rótulo ou em seu corpo, no mínimo, as seguintes informações:

- a) norma PETROBRAS [N-1661](#);
- b) tinta de zinco etil-silicato;
- c) identificação dos componentes: A ou B;

- d) diluente a utilizar;
- e) quantidade contida no recipiente, em litros e em kg;
- f) nome e endereço do fabricante;
- g) número ou sinal identificador do lote de fabricação;
- h) data de validade de utilização do produto;
- i) proporção de mistura em massa e volume.

4 CONDIÇÕES ESPECÍFICAS

4.1 Requisitos dos Componentes A e B

4.1.1 Os componentes A e B devem se apresentar homogêneos. Caso apresentem alguma sedimentação, esta deve ser facilmente homogeneizável (manualmente).

4.1.2 O componente A, quando analisado quanto à retenção em peneira de 45 μm , deve apresentar um valor máximo de 3 %, segundo a norma ASTM D 185.

4.2 Requisitos do Produto Pronto para Aplicação

4.2.1 Os requisitos do produto pronto para a aplicação, misturados os componentes A e B, constam da TABELA 1.

4.2.2 O produto final que se obtém após a mistura dos dois componentes da tinta deve apresentar consistência uniforme.

TABELA 1 - REQUISITOS DO PRODUTO PRONTO PARA APLICAÇÃO

Ensaio	Espessura Película Seca (μm)	Requisitos		Normas a Utilizar
		mín.	máx.	
Massa Específica, g/cm^3		1,9	-	ASTM D 1475
Sólidos por Massa, %		75	-	PETROBRAS N-1367
Tempo de Secagem ao Toque, min.	75	-	10	PETROBRAS N-1306
Tempo de Secagem à Pressão, min.	75	-	60	PETROBRAS N-1306
Tempo de Secagem Completa, h	75	-	2	PETROBRAS N-1306
Tempo de Secagem para Repintura, h	75	30	48	PETROBRAS N-1306
Tempo de Vida Útil ("Pot Life") da Mistura, h		4	-	PETROBRAS N-1363
Viscosidade, SCF4 (ver Nota 1)		15	30	ASTM D 1200 (ver Nota 2)

- Notas:
- 1) Ensaio realizado 15 minutos após a mistura dos componentes.
 - 2) Para efeito de cálculo do rendimento teórico, com base nos valores estabelecidos para sólidos por massa e teor de zinco metálico na película seca, deve ser considerado um teor de sólidos por volume de 50 %.

4.3 Características da Película Seca

As características da película seca estão estabelecidas na TABELA 2 e nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DE PELÍCULA SECA

Ensaio	Espessura Película Seca (μm)	Requisitos		Normas a Utilizar
		mín.	máx.	
Resistência à névoa salina, h	75	720	-	ABNT NBR 8094
Resistência a 100%, de umidade relativa, h	75	720	-	ASTM D 2247
Resistência à imersão em água salgada (NaCl, 3,5 %), a 40 °C, h	75	720	-	PETROBRAS N-1338
% Zn metálico na película seca, em massa	-	75	-	ABNT NBR 6639 Ver NOTA

Nota: O teor de zinco metálico na película seca deve ser calculado pela fórmula a seguir:

$$\text{Zn}^1 = \frac{m_a \times \text{Zn}^0 \times P_a \times 100}{\text{NVM}(m_a + m_b)}$$

Onde:

- Zn¹ = % de zinco metálico na película seca;
- Zn⁰ = % de zinco metálico no pigmento;
- P_a = % de pigmentos no componente A (conforme a norma ASTM D 2371, quando for o caso);
- NVM = % não voláteis por massa da tinta (sólidos por massa da tinta, conforme a norma PETROBRAS N-1367);
- m_a = massa do componente A;
- m_b = massa do componente B, indicada na proporção de mistura.

4.3.1 Ao se observar os painéis, não deve ser constatada a presença de bolhas ou de pontos de corrosão do aço na superfície, nem penetração no entalhe, após decorridas as 720 horas de ensaio, sob névoa salina.

4.3.2 Não deve haver pontos de corrosão do aço nem formação de bolhas na película após decorridos os tempos respectivos estabelecidos para os ensaios de resistência à imersão em água salgada e a 100 % de umidade relativa.

4.3.3 Num painel segundo o item 5.2.2.1, recoberto com $(75 \pm 5)\mu\text{m}$ de película do revestimento, efetuar, a 3/4 da parte inferior, um entalhe de 10 mm x 10 mm, de modo a expor a chapa de aço na área de 100 mm². Imergir todo o painel em solução de NaCl a 3,5 % (massa/massa), deixando o entalhe submerso. Não deve aparecer, no entalhe, nenhuma corrosão do aço após 30 dias de ensaio, e o potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado, a 25 °C, deve ser mais negativo que - 800 mV. O potencial após um dia do início do ensaio deve ser mais negativo que - 950 mV.

5 INSPEÇÃO

5.1 Inspeção Visual

Verificar se as condições indicadas nos itens 3.1, 3.2, 3.3 e 3.6 estão atendidas e rejeitar o fornecimento que não as satisfizer.

5.2 Ensaio

5.2.1 Os ensaios a serem executados são os constantes das TABELAS 1 e 2 e do item 4.1.2.

5.2.2 Para a realização dos ensaios indicados nas TABELAS 1 e 2 devem ser observadas as seguintes condições:

5.2.2.1 A tinta deve ser aplicada diretamente sobre chapa de aço-carbono AISI-1020. A preparação da superfície deve ser feita por meio de jateamento abrasivo no metal branco, grau Sa-3 da norma SIS-055900. O perfil de ancoragem deve ser de 50 μm , no máximo. As dimensões da chapa devem ser de 150 mm x 80 mm, e espessura mínima de 2,0 mm.

5.2.2.2 Os ensaios da TABELA 2 devem ser realizados 7 dias após a aplicação da tinta sobre os painéis. Durante este período, os painéis devem ser mantidos à temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(60 \pm 5)\%$.

5.2.2.3 Os painéis devem ser pintados preferencialmente por meio de pistola.

5.2.2.4 Para o ensaio de resistência à névoa salina, deve ser feito um único entalhe no centro do corpo de prova, paralelo à sua maior dimensão, a uma distância de 30 mm das bordas superior e inferior.

5.2.2.5 As bordas dos painéis de ensaio devem ser protegidas adequadamente, a fim de evitar o aparecimento prematuro de processo corrosivo nestes locais.

