



## **Avaliação de gasolina adulterada através do método da proveta – averiguação das normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP)**

**Ana Karla Costa de Oliveira<sup>1</sup>, Gildison Custodio de Sousa<sup>2</sup>, Diêgo Dantas de Freitas<sup>2</sup>, Márcia Maria Firmino da Silva<sup>2</sup>, Phillipe Bruno Bezerra<sup>2</sup> Hérico Gilberto da Silva Dias<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Professora do Curso Técnico de Petróleo e Gás, Instituto Federal do RN - IFRN. e-mail: Karla.costa@ifrn.edu.br

<sup>2</sup>Alunos do Curso técnico de Petróleo e Gás - Bolsistas do IFRN, BOLSA PFRH/PETROBRAS. e-mail: marciafs\_15@hotmail.com

**Resumo:** A ANP estabelece a adequação da gasolina tipo C, a ser comercializada, de acordo com as especificações das normas para comercialização em 20%, de acordo com a Portaria 678/2011, em relação ao teor de álcool anidro incluído no citado derivado de petróleo; assim, os resultados não constantes nesta faixa estão fora dos limites estabelecidos e esta é considerada adulterada. O trabalho realizado pela parceria IFRN Natal Central -UFRN, com apoio financeiro da PETROBRAS/PRFH consistiu em análises de bancada realizadas em quinze amostras de gasolina de Natal-RN, coletadas de pontos estratégicos para melhor cobertura de área analisada, nas quais foram realizadas as seguintes medidas: pH por papel de pH, densidade por picnometria e teor de álcool com proveta de boca esmerilhada, visando a comparação com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, bem como focou a demonstração do comportamento da gasolina quando o álcool é gradativamente adicionado a esta. Os locais de amostragem não foram publicados com intuito de conservar a ética profissional. Os resultados apresentados demonstram que 60% das amostras analisadas estavam adulteradas e que um aumento do teor de álcool na amostra de gasolina está diretamente ligado ao aumento de densidade do fluido, já que o álcool apresenta uma densidade maior que a gasolina. Os resultados foram satisfatórios e os trabalhos bastante contudentes, com previsão de ampliação para áreas vizinhas futuramente a serem avaliadas.

ISBN 978-85-62830-10-5

VII CONNEPI©2012

**Palavras-chave:** Adulteração, Gasolina, Hidrocarbonetos, Petróleo

### **1. INTRODUÇÃO**

Atualmente, o petróleo e seus derivados têm sido alvo de vários estudos por atenderem a um amplo mercado energético que requer altos gastos no que diz respeito à grande utilização destes em diversas áreas: doméstica, industrial, automotiva, etc. Neste contexto, sempre que o preço do petróleo apresenta uma certa instabilidade, a gasolina ganha mais espaço na mídia (DAZZANI M., et al). Para lançamento da gasolina no mercado, a Agência Nacional do Petróleo estabelece a especificação da gasolina automotiva tipo C, comercializada, através da **PORTARIA ANP N.678/2011**. Um problema grave existente é que, devido à pequena quantidade de fiscais que a ANP dispõe e a má intenção por parte de alguns estabelecimentos (TAKESHITA, 2006), ainda hoje são detectados focos de adulteração dos combustíveis (geralmente por adição de solventes) a serem disponibilizados para venda. Assim, o trabalho desenvolvido demonstra a realização de análises em bancada para avaliação da adulteração de combustíveis, de diversos locais, sem identificação destes, tanto para promover o aprendizado técnico dos alunos e motivar ao estudo científico, quanto para comparar às normas legais vigentes.

O trabalho desenvolvido no âmbito do IFRN – Natal Central, com parceria da Universidade Federal do RN e apoio da PETROBRAS/PFRH, consistiu na aplicação de técnicas de bancada para realização de análises físico-químicas tais como teor de álcool na gasolina, densidade por proveta e picnometria, coloração, pH, que são critérios de suma importância na eficiência de uso do citado derivado. O uso de gasolina adulterada, tanto pode ocasionar perda de desempenho do automóvel, como aumentar o consumo do combustível ou até mesmo causar entupimento da bomba de gasolina do veículo; outros problemas evidenciam corrosão.



As análises aqui descritas apresentaram uma grande viabilidade de execução, já que contou com espaço físico adequado ( Laboratório de Materiais, nas instalações do Departamento de engenharia Química UFRN – e IFRN Natal Central) e de equipamentos de baixo custo (proveta de boca esmerilhada – 100mL, balança analítica de cinco casas, proveta de 100mL e picnômetro da TECNAL de 50mL de volume).

Dessa maneira, o trabalho tem como principal fundamento incrementar os conhecimentos teóricos e laboratoriais dos alunos do IFRN –Natal Central na área de fluidos de petróleo, especificamente relacionados ao processo de refino do petróleo bruto, correlacionando a composição química dos seus derivados e como esta constituição influencia nas propriedades de seus subprodutos. Outro ponto importante é a comparação dos resultados com as normas estabelecidas pela portaria 678 ANP, para averiguação da conformidade dos teores de álcool da gasolina no mercado. Observa-se também como a adição desta função orgânica no hidrocarboneto ocasiona mudança na suas propriedades físico-químicas. Outra etapa do trabalho é a realização de testes para correlacionar os resultados de caracterização físico-química destes combustíveis com a eficiência dos combustíveis de diferentes marcas em motores automotivos.

Desse modo, o trabalho proposto demonstra interdisciplinaridade, apresenta ainda grande valor didático do ponto de vista da realização prática laboratorial e também contextualiza o aluno à indústria do petróleo e ao potencial econômico dessa região, mas considerando sua consciência crítica enquanto cidadão.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

O trabalho consistiu de uma série de atividades, tais como: pesquisas bibliográficas sobre derivados do petróleo, especificamente a gasolina; dissertações e teses sobre refinados de petróleo; Coleta de gasolina de diferentes marcas, análises laboratoriais de pH, teor de álcool na gasolina, densidade por picnometria; as análises foram realizadas no IFRN e UFRN. Uso de programa computacional EXCEL para realização de gráficos.

### **2.1 – Materiais utilizados**

- Proveta de boca esmerilhada-100mL
- Fita de medição de pH
- Picnômetro tecnal – 50mL
- Proveta 100mL
- Solução Saturada de KCl
- Balança Analítica GEHAKA
- Etanol
- Gasolina de vários postos

### **2.2.1 – Métodos**

#### **2.2.1.1 - Coleta de Amostras**

Para a realização do trabalho, foram coletadas 15 amostras de diferentes postos de gasolina em intervalos de um mês, em frascos de polietileno limpos e secos; as amostras foram mantidas em geladeira. As distribuidoras foram numeradas de 1 a 15, sem identificação específica, mas numa posição estratégica de coleta para avaliação global dos postos da cidade de NATAL-RN. As análises foram realizadas no laboratório de materiais – UFRN.

Após à etapa de coleta, cada amostra foi dividida em duas frações de 500mL. Na primeira fração, foi realizada a análise de teor de álcool em gasolina. Na segunda fração, foram realizadas as



medidas de densidade por picnometria e proveta, bem como medição do pH, para avaliação do nível de acidez, basicidade e neutralidade das amostras.

### 2.2.1.2– pH

O papel de pH foi mergulhado nas amostras por um período de 5min para observação da escala apropriada, indicadora do pH da gasolina. Na escala de 0-7 a gasolina é considerada ácida; em 7, neutra; entre 7 e 14, básica. O papel nunca deve ser mergulhado no frasco de amostragem por deixar a tinta do papel escoar e contaminar as amostras.

### 2.2.1.3- Teor de Álcool em gasolina

A porcentagem de álcool é regulamentada por Lei, e fiscalizada pela ANP onde, recentemente foi estabelecido um novo padrão que é de 20%. As desvantagens da gasolina adulterada estão relacionadas com maior propensão à corrosão, maior regularidade nas manutenções do carro, aumento do consumo e aumento de produção de óxidos de nitrogênio. Disso tudo, nota-se a importância para a frota automotiva brasileira e para o meio ambiente, o rigoroso controle dessa porcentagem.

Para realização da técnica do teor de álcool na gasolina o trabalho baseou-se nas normas ABNT NBR 13992 (SANTOS, A. A. et al), que regulamenta os ensaios de teor de álcool na gasolina. Desse modo, 50mL da gasolina foram inseridos em uma proveta de boca esmerilhada e foram adicionados mais 50mL de solução saturada de KCl (10%), medida em uma outra proveta. Agitou-se vigorosamente a proveta de boca esmerilhada e deixou-se descansar por 15min; observou-se a fração de álcool que aderiu à solução e realizaram-se os cálculos de porcentagem de álcool na gasolina, seguindo a regra de três:

50mL de gasolina está para 100%, assim como a quantidade de álcool que migrou para solução salina está para X, assim:

$$\begin{array}{l} 50\text{mL de gasolina} \text{-----} 100\% \\ \text{Volume de álcool mL} \text{-----} Y\% \end{array}$$

Para estar em conformidade, a gasolina deve estar inserida em 20%, de teor de álcool, segundo *PORTARIA ANP N.678/2011*.

### 2.2.1.4– Densidade por picnometria

Pesou-se um picnômetro vazio de 50mL e anotou-se a massa. Inseriu-se neste picnômetro água destilada, que já tem densidade conhecida de 1g/mL, fez-se a diferença entre a massa de picnômetro com água e picnômetro vazio, como a equação 01. Verificou-se o volume real do picnômetro, quando a massa de água destilada foi encontrada segundo a equação 02:

$$MA = p_{\text{água}} - p_{\text{vazio}}$$

Equação 01



onde :

$MA$  é a massa de água,  
 $p\acute{a}gua$  é a massa do picnômetro com água,  
 $pvazio$  é a massa do picnômetro vazio.

$$d = \frac{MA}{vreal}$$

Equação 02

Onde:

$d$  é a densidade conhecida da água,  
 $MA$  é a massa de água,  
 $Vreal$  é o volume real do picnômetro.

Neste mesmo picnômetro calibrado com a água, todas as amostras foram inseridas separadamente, medindo-se a massa do fluido, dividindo-a pelo volume real do picnômetro e obtendo-se cada densidade , como na equação 03:

$$df = Mf / vreal$$

Equação 03

Onde:

$df$  é a densidade do fluido,  
 $Mf$  é a massa do fluido,  
 $vreal$  é o volume real do picnômetro.

### 2.2.1.5– Curva de adição do álcool na gasolina

Foi confeccionada uma curva de densidade X teor de álcool na gasolina para avaliação das mudanças de propriedades físico-químicas deste hidrocarboneto quando etanol é adicionado. A gasolina com porcentagem adequada às normas da ANP foi submetida a adições sucessivas de etanol e, a cada 10mL, a densidade era medida por picnometria. Esta variação foi medida de 0 a 100ML de etanol adicionado, cuja porcentagens de Etanol/gasolina, perfazendo 100mL (% v/v) variou de 0 a 100%, dessa forma: 0%; 10/90; 20/80;30/70;40/60;50/50; 60/40;70/30;80/20;90/10;100%. Utilizou-se para confecção dessa curva uma proveta de 100mL de boca esmerilhada e observou-se a coloração daa gasolina.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram expressos na tabela 1 os valores encontrados nas medidas realizadas em bancada para pH, densidade por picnometria e teor de álcool, tabela 1. Os resultados referentes ao teor de álcool que não se encontraram em 20% foram considerados não-conforme, segundo a legislação, determinada pela ANP, Agência Nacional do Petróleo para comercialização.



Tabela 1 – Resultado para medidas físico-químicas das diferentes amostras de gasolinas

Gasolinas	pH	Densidade (g/mL)	Teor de álcool(%)	Conclusão
1	6	0,754	20	CONFORME
2	6	0,754	18	NÃO CONFORME
3	6	0,753	20	CONFORME
4	5,5	0,761	20	CONFORME
5	5	0,755	20	CONFORME
6	5,7	0,754	18	NÃO CONFORME
7	6	0,755	17,4	NÃO CONFORME
8	6	0,745	19	NÃO CONFORME
9	6	0,745	16	NÃO CONFORME
10	5,8	0,760	20	CONFORME
11	5,4	0,754	18	NÃO CONFORME
12	5,6	0,759	20	CONFORME
13	6	0,754	20	CONFORME
14	6	0,759	24	NÃO CONFORME
15	6	0,760	20	CONFORME

As gasolinas 2, 6, 7, 8, 9, 11, 14, conforme tabela 1 e figura 1 apresentaram teores de álcool que não são apropriadas para comercialização, apesar de atualmente estar disponível no mercado. Ressaltando que ainda na amostra 8 e 9, os valores de densidade obtidos foram baixos, condizendo com o baixo teor de álcool, 0,745g/mL; comparando-se com a amostra 14, com alto teor de álcool, coerente com a densidade alta. As densidades variaram entre 0,754g/mL e 0,760g/mL. O pH entre 5,4 a 6,0 evidenciou o caráter ainda ácido das amostras.

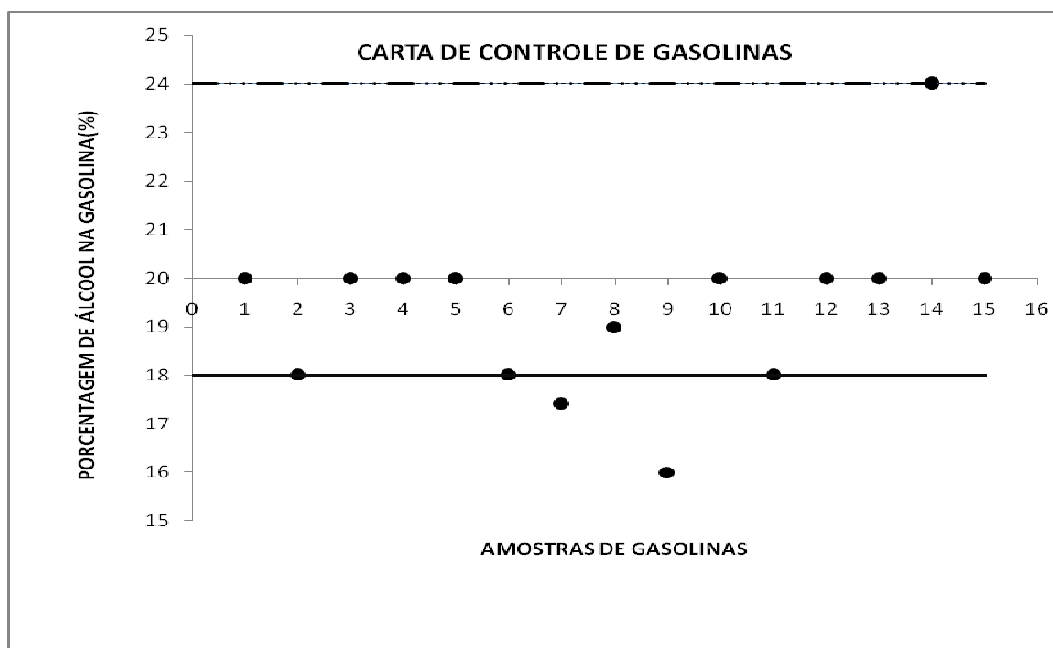


Figura 1 – Carta de Controle das amostras de gasolina

A carta de controle, figura 1, mostra as porcentagens de álcool na gasolina comercializadas em pontos estratégicos da cidade de Natal-RN. O gráfico mostra o limite inferior, como uma reta em 18%; o limite superior, em 24%, cujos limites já foram permitidos por lei, outrora (PORTARIAS 71/1998) e (PORTARIA 309/2001). Na figura 1, percebeu-se que oito amostras analisadas resultaram 20% de álcool na gasolina. As amostras 2, 6 e 11 perfizeram 18% de álcool, estando no limite inferior. A amostra 9 mostrou um teor muito baixo, diferentemente, a amostra 14, que enquadrou-se no limite superior da carta de controle. Assim, 60% das amostras não atendem o que é estabelecido por lei, no total das amostras analisadas.

A figura 2 evidencia a mudança de coloração quando o álcool é gradativamente adicionado à gasolina comum (adicionaram-se 60% de álcool), bem como a tabela mostra a mudança de densidade que acompanha essa adição. É uma característica bastante peculiar, a mudança de cor. Em relação às propriedades físico-químicas, a densidade por proveta ou picnometria é facilmente aplicável.

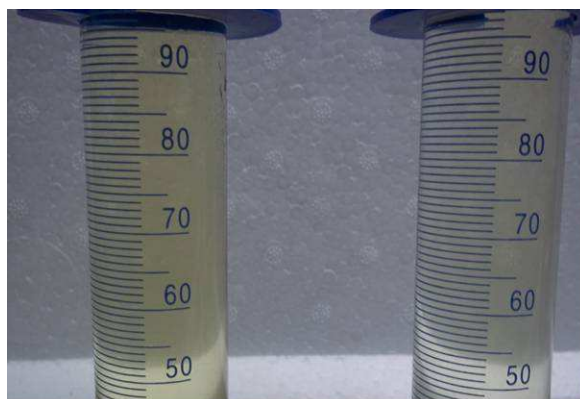


Figura 2 – À esquerda, gasolina sem adição de álcool; à direita, adição de 60% de álcool (v/v)

A tabela 2 e a figura 3 apresentam o comportamento da gasolina frente à adição de solvente etanol. No figura 3 verifica-se que com o aumento da adição do álcool, a densidade da gasolina vai

aumentando. Esses resultados foram obtidos por picnometria. Percebeu-se que com adição de 20mL, em média, a densidade aumenta 1g/mL.

Tabela 2 – Mudança de densidade na adição de solvente etanol na gasolina não adulterada

% álcool na gasolina	Densidade (g/mL)
0	0.75
10	0.75
20	0.76
30	0.76
40	0.76
50	0.77
60	0.77
70	0.77
80	0.78
90	0.78
100	0.79

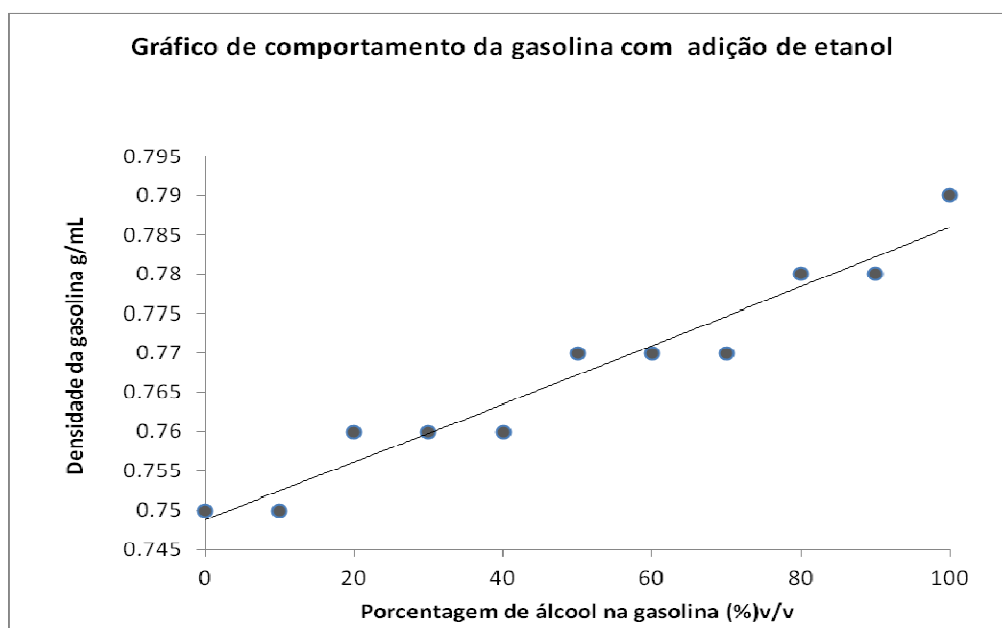


Figura 3 – Gráfico de comportamento da densidade da gasolina com adição de etanol



## 6. CONCLUSÕES

Concluiu-se, a partir do trabalho realizado, que os resultados foram satisfatórios e o grupo participante atingiu sua meta, aplicando a técnica de determinação de teor de álcool em gasolina e avaliando como esse parâmetro influencia nas propriedades físico-químicas inerentes a este derivado do petróleo. Outra contribuição da pesquisa foi o aprendizado das técnicas de segurança laboratoriais, manuseio e função de cada vidraria e equipamento utilizados. Ao comparar com as especificações da legislação vigente, a equipe adquiriu conhecimento técnico e àquele pertinente à sua função como cidadão, unindo contribuição social e tecnológica; interagindo entre duas instituições renomadas no RN – IFRN e UFRN.

A equipe pretende ampliar a áreas de análises de diferentes gasolinas, para outras distribuidoras na cidade de Natal e cidades vizinhas, bem como efetivar em parceria com uma outra equipe de Mecânica automotiva, no IFRN, para confirmar a eficiência na queima de alguns tipos de gasolina tipo C e como esta pode vir a prejudicar o comportamento dos automóveis em sua parte mecânica. O laboratório de Petróleo e Gás no IFRN Natal Central está em vias de entrega e isso ajudará muito no andamento dos trabalhos.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer aos chefes dos laboratórios de Materiais e Laboratório de Controle de Qualidade de Águas, respectivamente, prof, João Bosco de Araújo Paulo e prof<sup>a</sup> Josette Lourdes, por permitir o uso de alguns equipamentos e estrutura física no Departamento de Engenharia Química - UFRN. Ressaltamos ainda o esforço de toda equipe na elaboração do trabalho, não medindo esforços para uma ótima resolução do trabalho.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo - PORTARIA ANP N° 71/1998

Agência Nacional do Petróleo - PORTARIA ANP N° 309/2001 .

DAZZANI, M.; CORREIA, P. R. M., OLIVEIRA, P. V. MARCONDES, M. E. R. **Explorando a Química na Determinação do Teor de álcool na gasolina.** Química Nova na Escola, n 17, maio 2003.

NORMA ABNT N.13992 – **Regulamentação de Ensaio para Verificação de Teor de álcool na Gasolina.**

SANTOS, A. A. ASSUNÇÃO, G.V., FILHO, V.E.M, **Avaliação das Características Físicas da Gasolina “C”, comum, comercializada na cidade de São Luís,** v.13, n2, p 16-24, dezembro, São Luís, 2002.

PORTARIA MAPA N° 678, DE 31.8.2011 - DOU 1.9.2011 .

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico – químicos.** Dissertação de mestrado.102 p Florianópolis – SC, 2006.