

PRINCIPAIS ADULTERAÇÕES E NÃO CONFORMIDADES CONSTATADAS NA GASOLINA E NO ETANOL ANIDRO

B. F. MENEZES¹, M. L. BEGNINI², T. S. NUNES³, J. R. D. FINZER⁴

^{1,2,3,4} Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química

RESUMO – As normas utilizadas para o uso dos combustíveis no Brasil são elaboradas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Durante o trajeto dos combustíveis que sai das refinarias até na chegada do consumidor pode ocorrer adulteração com a adição de produtos que vão render mais lucros para os distribuidores e postos de combustíveis, podendo acarretar prejuízos nos automóveis e até problemas no meio ambiente. São necessários, resultados com eficiência e agilidade na determinação das análises físico-químicas. Neste trabalho, o objetivo é determinar algumas análises físico-químicas para verificar se houve alguma adulteração em amostras de gasolina utilizando métodos e normas regulamentadoras para combustíveis. Como resultado são destacados resultados encontrados em amostra de gasolina analisada, quando nenhum dos resultados obtidos estavam fora das normas, pois se estivessem com adulteração a gasolina teria que ser devolvida para a distribuidora responsável para tomar as providências cabíveis para não vir acarretar problemas futuros com outros consumidores. Outros resultados apresentados indicaram adulteração: consta na norma que a porcentagem de etanol anidro acrescentado na gasolina é de no máximo 27 %, o resultado apresentado foi de 63 % de etanol na gasolina. Faz-se indicações de não conformidade do etanol.

Palavras-chave: Combustível, Gasolina, Etanol.

ABSTRACT – The standards used for the use of fuels in Brazil are drawn up by the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). During the journey of fuel that leaves the refineries until the arrival of the consumer, adulteration can occur with the addition of products that will yield more profits for distributors and gas stations, which can cause damage to cars and even environmental problems. Results with efficiency and agility are needed in the determination of physicochemical analyses. In this work, the objective is to determine some physicochemical analyzes to verify if there was any adulteration in gasoline samples using regulatory methods and norms for fuels. As a result, results found in the analyzed gasoline sample are highlighted, when none of the results obtained were outside the standards, as if they were with adulteration, the gasoline would have to be returned to the responsible distributor to take the appropriate measures so as not to cause future problems with others consumers. Other results presented indicated adulteration: the standard states that the percentage of anhydrous ethanol added to gasoline is at most 27%, the result presented was 63% of ethanol in gasoline. Indications of non-compliance of ethanol are made.

Keywords: Fuel, Gasoline, Ethanol.

1. INTRODUÇÃO

O combustível é qualquer substância que é queimada enquanto o comburente é normalmente o oxigênio que se encontra no ar na proporção de 21%. Para que a combustão ocorra existe uma série de condições necessárias, uma delas é que os reagentes atinjam a energia de ativação necessária para a produção dos produtos da reação. A quantidade de oxigênio disponível determina se a combustão será completa ou incompleta. Na combustão completa, onde existe um excesso de oxigênio, uma substância formada por carbono e hidrogênio (hidrocarboneto) forma como produtos o dióxido de carbono (CO₂) e a água (H₂O), o que caracteriza uma oxidação total. Veja a equação a seguir: $C_xH_y + O_2 \rightarrow x CO_2 + y/2 H_2O$.

Na combustão incompleta, o oxigênio disponível não é suficiente, ocorrendo uma oxidação parcial que, dependendo da quantidade de gás oxigênio presente, pode formar monóxido de carbono (CO), fuligem (C) e água (H₂O). Veja a equação a seguir: $C_xH_y + O_2 \rightarrow CO + C + y/2 H_2O$

O gás natural é considerado um combustível fóssil. Sua produção ocorreu no período pré-histórico a partir de matérias orgânicas que foram soterradas em grandes profundidades. Dessa forma, o gás ficou acumulado em rochas porosas. O gás natural é formado por uma mistura de hidrocarbonetos onde se encontra em maior concentração o metano, seguido do etano e também pequenas quantidades de propano, butano, gás nitrogênio e dióxido de carbono. Essa mistura gasosa é encontrada no subsolo, diferentemente dos gases GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás de refinaria que são provenientes de processos industriais.

No Brasil, o percentual (v/v) de etanol na gasolina é de 27% (MAPA, 2015), sendo que sua presença pode acarretar na formação da pluma dissolvida do contaminante no meio subterrâneo, e presença do efeito denominado cossolvência (CORSEUIL, KAIPPER, & FERNANDES, 2004). Este efeito é responsável pela maior solubilidade dos compostos monoaromáticos na fase aquosa, transportando-os de forma mais fácil e rápida os presentes nos combustíveis derivados do petróleo (gasolina, diesel). A importância deste trabalho foi realizar análises físico-químicas do combustível (Gasolina), para verificar se está dentro das normas estabelecidas.

2. CONCEITOS GERAIS

Adulteração na gasolina ocorre quando são acrescentadas substâncias que modifiquem suas características, alterando as especificações técnicas.

As fraudes podem acontecer para que se obtenha maior lucro. Abastecendo carros em postos que contenha essa gasolina adulterada o resultado será uma dirigibilidade menor, falhas de funcionamento do motor, diminuição do poder calorífico da gasolina e perda de desempenho.

Nestas adulterações pode ocorrer maior adição de etanol. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a Legislação Brasileira estabeleceu, por meio da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no artigo 1º, que a adição de álcool etílico anidro à gasolina deve ser feita com um percentual de 25% em volume. Isso porque, nessa

porcentagem, o etanol funciona como um antidetonante, aumentando o índice de octanagem, além de também diminuir a poluição causada pela queima da gasolina.

Por isso é importante a realização das análises físico-químicas para verificar se houve alguma adulteração, como por exemplo, realizando medidas do teor de etanol na gasolina, pH, condutividade, aspecto e cor.

3. MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAIS: Béquer de 250 mL; Espátulas; Proveta de 1000 mL; Proveta de 100 mL com boca e tampa esmerilhada; Densímetros de vidro para petróleo e derivados, escala 0,700-0,750 g/mL com resolução de 0,0005 g/mL; Termômetro de imersão total, Tipo “1” aprovado pelo INMETRO segundo a Portaria n° 71 de 28 de abril de 2003, com escala de -10°C a 50°C e subdivisões de 0,2°C ou 0,5°C; Tabela (1) de correção de densidades e volumes para os derivados de petróleo.

REAGENTES: Solução aquosa de cloreto de sódio a 10%;

EQUIPAMENTOS: Condutivímetro; Banho Maria.

3.1. MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS À GASOLINA

Para a realização do TESTE DO TEOR DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC), foi lavada uma proveta de 100 mL com aproximadamente 70 mL de etanol, desprezando totalmente o álcool. Foi adicionado 50 mL da amostra de gasolina na proveta de 100 mL, previamente limpa, desengordurada e seca, adicionado cuidadosamente uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10% deixando escorrer pelas paredes internas da proveta, até completar o volume de 100 ml. A abertura da proveta foi vedada e invertida por pelo menos dez vezes, evitando a agitação enérgica, para realizar a extração do etanol para a fase aquosa (etanol na solução aquosa). Repouso por quinze minutos para a separação das duas fases imiscíveis, conforme mostrado na Figura (1). O percentual de álcool na amostra de gasolina pode ser calculado através da Equação (1):

$$V = (A \cdot 2) \tag{1}$$

sendo: V= percentual em volume de etanol anidro combustível na gasolina; A= aumento da camada aquosa.

Figura 1: Medição do Teor de álcool na gasolina.



Fonte: Autor, 2021.

Para o TESTE DA MASSA ESPECÍFICA A 20°C, foi adicionada na proveta de 1 litro amostra, mergulhou-se o densímetro limpo e seco no produto, de modo que flutue livremente sem tocar o fundo ou as paredes da proveta. Introduziu-se o termômetro, tendo o cuidado de manter a coluna de mercúrio totalmente imersa conforme mostrado na Figura (2), aguardou 5 minutos para que acontecesse a equalização de temperatura e realizou a leitura do densímetro e do termômetro, no plano da superfície do líquido.

Figura 2: Medição da Densidade da gasolina.



Fonte: Autor, 2021.

Em seguida, consultando-se a Tabela (1), efetua-se a conversão das densidades da Gasolina (para a densidade na temperatura de 20°C).

Tabela 1: Conversão de unidades da Gasolina.

CONVERSÃO DE DENSIDADE PARA 20 GRAUS CELSIUS - (GASOLINA PREMIUM)										
TEMPERATURA OBSERVADA CELSIUS	Densidade Observada									
	0.710	0.711	0.712	0.713	0.714	0.715	0.716	0.717	0.718	0.719
	DENSIDADE CORRIGIDA PARA 20 GRAUS CELSIUS									
10.0	0.7015	0.7025	0.7035	0.7045	0.7055	0.7065	0.7075	0.7086	0.7096	0.7106
10.5	0.7019	0.7029	0.7039	0.7049	0.7060	0.7070	0.7080	0.7090	0.7100	0.7110
11.0	0.7023	0.7034	0.7044	0.7054	0.7064	0.7074	0.7084	0.7094	0.7104	0.7114
11.5	0.7028	0.7038	0.7048	0.7058	0.7068	0.7078	0.7088	0.7098	0.7109	0.7119
12.0	0.7032	0.7042	0.7052	0.7062	0.7072	0.7082	0.7093	0.7103	0.7113	0.7123
12.5	0.7036	0.7046	0.7056	0.7067	0.7077	0.7087	0.7097	0.7107	0.7117	0.7127
13.0	0.7041	0.7051	0.7061	0.7071	0.7081	0.7091	0.7101	0.7111	0.7121	0.7131
13.5	0.7045	0.7055	0.7065	0.7075	0.7085	0.7095	0.7105	0.7115	0.7126	0.7136
14.0	0.7049	0.7059	0.7069	0.7079	0.7089	0.7099	0.7110	0.7120	0.7130	0.7140
14.5	0.7053	0.7063	0.7073	0.7084	0.7094	0.7104	0.7114	0.7124	0.7134	0.7144
15.0	0.7058	0.7068	0.7078	0.7088	0.7098	0.7108	0.7118	0.7128	0.7138	0.7148
15.5	0.7062	0.7072	0.7082	0.7092	0.7102	0.7112	0.7122	0.7132	0.7142	0.7152
16.0	0.7066	0.7076	0.7086	0.7096	0.7106	0.7116	0.7126	0.7136	0.7147	0.7157
16.5	0.7070	0.7080	0.7090	0.7100	0.7111	0.7121	0.7131	0.7141	0.7151	0.7161
17.0	0.7075	0.7085	0.7095	0.7105	0.7115	0.7125	0.7135	0.7145	0.7155	0.7165
17.5	0.7079	0.7089	0.7099	0.7109	0.7119	0.7129	0.7139	0.7149	0.7159	0.7169
18.0	0.7083	0.7093	0.7103	0.7113	0.7123	0.7133	0.7143	0.7153	0.7163	0.7173
18.5	0.7087	0.7097	0.7107	0.7117	0.7127	0.7137	0.7147	0.7157	0.7167	0.7177
19.0	0.7092	0.7102	0.7112	0.7122	0.7132	0.7142	0.7152	0.7162	0.7172	0.7182
19.5	0.7096	0.7106	0.7116	0.7126	0.7136	0.7146	0.7156	0.7166	0.7176	0.7186
20.0	0.7100	0.7110	0.7120	0.7130	0.7140	0.7150	0.7160	0.7170	0.7180	0.7190
20.5	0.7104	0.7114	0.7124	0.7134	0.7144	0.7154	0.7164	0.7174	0.7184	0.7194
21.0	0.7108	0.7118	0.7128	0.7138	0.7148	0.7158	0.7168	0.7178	0.7188	0.7198
21.5	0.7113	0.7123	0.7133	0.7142	0.7152	0.7162	0.7172	0.7182	0.7192	0.7202
22.0	0.7117	0.7127	0.7137	0.7147	0.7157	0.7167	0.7177	0.7187	0.7197	0.7206

Fonte: SindiPetróleo, 2015.

No TESTE DE EVAPORAÇÃO, colocou-se 100 mL de gasolina na proveta e transferiu-se para um balão volumétrico onde foi colocado no aparelho e acionado até acender a luz (Figura 3).

Figura 3: Etapa final da evaporação da gasolina.



Fonte: Autor, 2021.



Foi cronometrado de 2 em 2 minutos para que ocorresse a evaporação da gasolina (Figura 4), anotando o valor da temperatura onde: com 10 % de evaporação atinja a temperatura de 65°C; com 50 % de evaporação atinja a temperatura de 80°C; com 90 % de evaporação atinja a temperatura de 190°C.

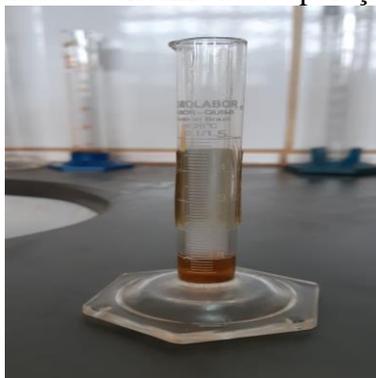
Figura 4: Sistema de evaporação da gasolina.



Fonte: Autor, 2021.

Ao final resta um resíduo no balão, sendo retirado e colocado em uma proveta (Figura 5) de 5 mL, sendo o valor máximo permitido é de 2 mL.

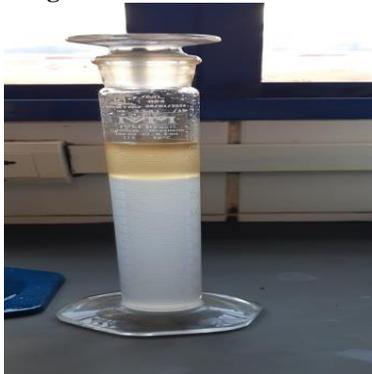
Figura 5: Resíduo do sistema de evaporação da gasolina.



Fonte: Autor, 2021.

Para a realização do TESTE DE ASPECTO E COR, foi lavada a proveta com parte da amostra, descartada ou e preenchida novamente com a amostra, fazendo a verificação visual do aspecto quanto à coloração e à presença de impurezas e expressando os resultados. A Figura 6 consiste, em uma amostra de gasolina adulterada, com uma quantidade de água superior ao máximo permitido, como é mostrado na separação de duas fases, onde a camada superior se encontra a gasolina e a parte inferior a água + etanol.

Figura 6: Gasolina Adulterada.



Fonte: Autor, 2021.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS NO ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC)

No TESTE DA MASSA ESPECÍFICA A 20°C, foi adicionada na proveta de 1 litro a amostra, mergulhou-se o densímetro limpo e seco no produto, de modo que flutue livremente sem tocar o fundo ou as paredes da proveta, introduziu o termômetro, tendo o cuidado de manter a coluna de mercúrio totalmente imersa conforme mostrado na Figura (7), aguardou 5 minutos para que acontecesse a equalização de temperatura e realizou a leitura do densímetro e do termômetro, no plano da superfície do líquido.

Figura 7: Medição da Densidade do Etanol Hidratado Combustível.



Fonte: Autor, 2021.

Na aferição do TESTE DA CONDUTIVIDADE, imerge-se a célula do condutivímetro (Figura 8) na amostra com ligeira agitação, aguarda a estabilização da leitura. De acordo com a NBR-10547 o valor máximo permitido é de 300,0 $\mu\text{S}/\text{m}$.

Figura 8: Condutivímetro.



Fonte: Autor, 2021.

No TESTE DE ASPECTO E COR, foi lavada a proveta com parte da amostra, descartou e encheu novamente com a amostra, fazer a verificação visual do aspecto quanto à coloração e à presença de impurezas expressando os resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado nos resultados obtidos através das análises e testes realizados na amostra de Gasolina, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificou-se que a amostra está dentro dos padrões de especificação aprovadas para a comercialização e uso, conforme consta na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de especificação e resultados analíticos da Gasolina ensaiada.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	NBR-14954	(1) LII	Pass	-
Cor	NBR-14954	(2).	Amarelada	-
Massa Específica	NBR 7148 D-1298	ANOTAR	719,3	kg/m ³
Alcool Etilico Anidro	NBR-13992	27	27	% Vol.
Destilação				
10% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	65,0	50,0	°C
50% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	80,0	68,0	°C
90% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	190,0	165,0	°C

Fonte: AUTOR, 2021.

NOTAS: (1) LII – Límpido e Isento de Impurezas; (2) De incolor a alaranjada, se isenta de corante. Verde quando aditivada.

Baseado nos resultados obtidos através das análises e testes realizados na amostra de gasolina, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificou-se que a amostra esta dentro dos padrões de especificação aprovadas para a venda e uso, conforme consta abaixo na Tabela 3.

Tabela 3: Dados de especificação e resultados analíticos do Álcool Etílico Anidro Combustível.

Método	Especificação	Resultado	Unidade
NBR 5992	máximo 791,5	790,4	kg/m ³ .
NBR10547	máximo 300	51,60	µS/m
NBR 5992	mínimo 99,3	99,80	°INPM
Visual	LII	LII	-
Visual	Laranja	Laranja	-

Fonte: AUTOR, 2021.

NOTAS: (1) LII – Límpido e Isento de Impurezas.

Tabela 4: Dados de especificação e resultados analíticos da Gasolina Adulterada.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	NBR-14954	(1) LII	Pass	-
Cor	NBR-14954	(2).	Amarelada	-
Massa Específica	NBR 7148 D-1298	ANOTAR	766,0	kg/m ³
Alcool Etílico Anidro	NBR-13992	27	63,0	% Vol.
Destilação				
10% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	65,0	62,0	°C
50% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	80,0	80,0	°C
90% evaporação máx.	NBR 9619 ASTM D 86	190,0	--	

Fonte: AUTOR, 2020.

5. CONCLUSÃO

Concluiu-se neste trabalho que na amostra de gasolina foram realizadas algumas análises físico-químicas para detectar se houve adulterações. As análises realizadas na amostra de gasolina como aspecto, cor, massa específica, teor de álcool anidro e evaporação, estiveram dentro das conformidades estabelecidas pela ANP, como consta na Tabela (2), pois se estivesse com alguma adulteração a gasolina teria que ser devolvida para a distribuidora responsável para tomar as providências cabíveis para não vir acarretar problemas futuros com consumidores. Já na Tabela 4, foram apresentados os resultados da gasolina adulterada, onde consta na normas que a porcentagem de etanol anidro acrescentado na gasolina é de no máximo permitido 27 %, o resultado apresentado foi de 63 % de etanol na gasolina.

6. REFERÊNCIAS

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. **Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and etanol.** *Water Research.* v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

MAPA. Portaria MAPA nº 75 de 05/03/2015. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA.** 2015.

SINDIPETRÓLEO, Testes de qualidade; **TABELAS DE CONVERSÕES DE PRODUTOS**, 2015; Disponível em: <http://www.sindipetroleo.com.br>. Acesso em: 10 nov. 2019.