

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA ADULTERAÇÃO DA GASOLINA COMUM COM CONTAMINANTES VARIADOS

AUTORES:

Julliana da Silva Moraes, Luanna dos Santos Souza, Wenes Ramos da Silva, João Paulo Lobo dos Santos, Gabriel Francisco da Silva, Fernanda Rocha Moraes França, Alberto Wisniewski Junior e Maria Susana Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

ESTUDO DA ADULTERAÇÃO DA GASOLINA COMUM COM CONTAMINANTES VARIADOS

Abstract

Ordinary gasoline is currently the most consumed in Brazil. It receives addition of anhydrous alcohol, a percentage of 27% (Ordinance No. 75, March 5, 2015), has a sulfur content and must contain at least 87 octane number (IAD), however, these values are not always respected. The adulteration of gasoline at dispensing stations is often proven, usually by the addition of ethanol above the allowable limit, ethyl alcohol hydrated fuel, methanol and even water. For consumers, having low-grade gasoline on their engine can cause financial damage, as they are paying for gasoline and mixing with a cheaper product, this type of fuel can cause fuel pump clogging, Electronic injection system, debris build-up inside the engine, idle instability, valve locking, engine failure, among others. In view of this context, the objective of this work was to study the contamination of common gasoline from distilled water, ethyl alcohol hydrated fuel and methanol in various percentages, in order to identify the most effective method for the detection of contamination. The following analyzes were performed: visual aspect (ABNT NBR 14954), anhydrous ethanol fuel (ABNT NBR 13992), methanol content (ABNT NBR 16041), specific mass (NBR 7148) and humidity (ASTM D6304). The result of the research identified the most efficient method for detecting contaminants, and the percentage in which they are detectable in each analysis.

Introdução

A gasolina é um composto derivado do petróleo, utilizado principalmente em motores que operam sob o ciclo Otto. Entre outras diversas aplicações, destaca-se o uso como combustível em motocicletas, grupos geradores de energia elétrica e motosserras. Ela é constituída basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos e naftênicos, e é obtida através da mistura de naftas resultantes de diferentes processos de refino, tais como destilação fracionada e craqueamento catalítico, de modo a conferir à gasolina os requisitos de qualidade para o uso comercial (QUELHAS et al., 2014).

A classificação da gasolina varia de acordo com seus compostos e respectiva pureza. Existem basicamente 3 (três) tipos de gasolina comercializadas no Brasil: a gasolina Premium, com octanagem mínima de 91 IAD, e as gasolinas Comum e Aditivada, com octanagem mínima de 87 IAD¹. A gasolina comum é, atualmente, o segundo combustível mais consumido no Brasil, perdendo apenas para o óleo diesel (ANP, 2017). Ela recebe adição de etanol anidro num percentual de 27%, assim como a gasolina aditivada, enquanto a gasolina premium recebe apenas 25% do mesmo (Portaria nº 75, de 5 de março de 2015).

Hoje em dia, a adulteração da gasolina é realizada geralmente através da adição de etanol acima do limite permitido, metanol e até mesmo água – não numa mistura direta, mas misturada ao álcool etílico. Houve um tempo em que era comum encontrar substâncias como hexano, querosene, solvente para borracha, aguarrás, entre outros, misturadas à gasolina (DAGOSTIN, 2003). Para o consumidor,

¹ IAD (Índice Antidetonante) é uma unidade de medida para a octanagem da gasolina. A octanagem trata da resistência à detonação de determinado combustível; Quanto maior a octanagem, maior a capacidade de compressão do combustível, sob altas temperaturas, na câmara de combustão sem que ocorra detonação.

ter no seu motor uma gasolina de baixa qualidade poderá lhe gerar danos financeiros e riscos diretos à sua vida e daqueles que lhe rodeiam.

Para obter um controle sobre a qualidade da gasolina comercializada nos postos distribuidores, a ANP² dispõe do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis – PMQC, que é responsável por fazer o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país, bem como dos focos de não conformidades. A partir deste programa, foi possível identificar no mês de junho de 2017 um índice de conformidade de 97% para o Nordeste, estando o estado de Sergipe com 96,9% de análises conformes para a gasolina e diesel, percentual inferior à média regional, e análises 100% conformes para o Etanol (ANP, 2017).

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a contaminação da gasolina comum com água destilada, álcool etílico hidratado e metanol em variadas porcentagens, de modo a identificar o método de análise mais eficaz para a detecção das adulterações feitas. Foi realizado também o estudo da adulteração da gasolina com uma mistura entre o álcool etílico hidratado (AEH) e a água destilada. Os métodos de detecção utilizados foram o aspecto visual, teor de etanol anidro combustível, cromatografia gasosa, massa específica e umidade.

Metodologia

Inicialmente, uma amostra de gasolina adquirida num posto comercial foi caracterizada e adulterada com os contaminantes e porcentagens expostos na tabela 1, onde o (N) indica que não houve adulteração naquela porcentagem para o respectivo contaminante, enquanto o (S) indica que a mesma sofreu contaminação.

Tabela 1 - Porcentagens e constituintes da adulteração.

	(%)	1%	5%	10%	20%	30%	40%
Contaminante							
Água (A)		S	N	N	N	N	N
AEH* (E)		S	S	S	S	S	S
Metanol PA (M)		S	S	S	S	S	S
Água + AEH** (AA)		N	S	S	N	N	N

*Álcool etílico hidratado 92,8%

** A mistura de água e álcool utilizada na contaminação simulou uma situação onde álcool adulterado com água seria utilizado como combustível, e foi realizada nas proporções de 5% e 10% de AEH em água

Em seguida, as amostras de gasolina foram analisadas em termos de aspecto visual, massa específica a 20°C, umidade, teor de etanol anidro e teor de metanol (via teste da proveta e cromatografia gasosa, respectivamente), conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e seus respectivos métodos de análise da gasolina.

² ANP é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, e é responsável por regulamentar as atividades da indústria dos respectivos produtos.

Parâmetro	Método de análise
Aspecto visual	ABNT NBR 14954
Massa específica (20°C)	NBR 7148
Umidade (%)	ASTM D6304
Teor de etanol anidro (%)	ABNT NBR 13992
Teor de metanol (%)	ABNT NBR 16041

Resultados e Discussão

No que tange o aspecto visual, todas as amostras apresentaram-se límpidas e isentas de impurezas, contudo, a cor resultante para as amostras adulteradas com AEH nas porcentagens de 20%, 30% e 40%, e para as amostras adulteradas com metanol nas porcentagens de 10%, 20%, 30% e 40% (Figura 1), foi levemente rosada, o que não está previsto na legislação.



Figura 1 - Determinação da cor para a amostra adulterada com Metanol 40%.

Não existe na legislação uma faixa de densidade para a gasolina, contudo, segundo Domingos e colaboradores (2015), para serem consideradas conformes, as amostras de gasolina devem possuir densidade entre 0,720 g/cm³ e 0,780 g/cm³. Os resultados para este teste seguem na Tabela 3, e demonstram que todas as amostras podem ser consideradas conformes, até aquelas que possuem alto índice de contaminante. Sendo assim, o teste da massa específica não se mostrou profícuo.

Tabela 1 - Massa específica das amostras

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Amostra	Densidade (g/cm ³)
Puro*	0,745	M10%	0,752
E1%	0,751	M20%	0,757
E5%	0,753	M30%	0,761
E10%	0,756	M40%	0,766
E20%	0,763	A1%	0,753
E30%	0,771	AA5%	0,756
E40%	0,777	AA10%	0,761
M1%	0,748	M	0,791
M5%	0,751	E	0,815

* Gasolina sem adulteração

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

O teste da umidade via Karl Fischer se mostrou bastante eficiente para detecção das amostras adulteradas com AEH e água, bem como para as amostras adulteradas com esta mistura, contudo, não foi possível identificar através dele a umidade das amostras adulteradas com metanol. A gasolina pura apresentou uma umidade de 0,03%, que apesar de baixa, pode indicar que a mesma havia sido adulterada previamente. Os cálculos para a umidade do metanol foram feitos utilizando a equação 1.

$$\text{Umidade \%} = [(100 \cdot 0,03) / (100 + P)] \quad (1)$$

Onde: P corresponde à porcentagem de contaminante adicionada na mistura. Os resultados da umidade estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Umidade das amostras.

Amostra	Umidade (%)	Amostra	Umidade (%)
Puro	0,03	M5%	0,28
E1%	0,09	M10%	0,27
E5%	0,14	M20%	0,25
E10%	0,22	M30%	0,23
E20%	0,46	M40%	0,21
E30%	0,58	A1%	0,57
E40%	0,76	AA5%	0,62
M1%	0,29	AA10%	1,34

O teste de etanol anidro, realizado através de uma proveta, gerou os resultados dispostos na Tabela 5. Este se mostrou deveras eficiente, aumentando o teor aquoso à medida que se aumentava a porcentagem da substância adulterante. A gasolina pura apresentou uma porcentagem de etanol maior do que a permitida para a gasolina comum, que é de 27%, aumentando as suspeitas de que a mesma já chegou para análise com adulteração prévia.

Tabela 5 - Porcentagem de etanol das amostras.

Amostra	Teor de etanol (%)	Amostra	Teor de etanol (%)
Puro	29	M5%	35
E1%	33	M10%	39
E5%	37	M20%	47
E10%	40	M30%	55
E20%	47	M40%	63
E30%	53	A1%	33
E40%	63	AA5%	37
M1%	31	AA10%	41

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise por cromatografia gasosa para as amostras adulteradas com metanol. Através deste método foi possível identificar as porcentagens de metanol e etanol presentes nas amostras, o qual mostrou-se adequado para detecção de adulteração, já que as respostas das análises foram proporcionais à medida em que se aumentou o teor de contaminante nas amostras.

Tabela 6 - Análise cromatográfica para o metanol.

METOH	
Amostra	% (V/V)
P	0
M1	3,0336277
M5	7,7610836
M10	12,916946
M20	25,397369
M30	32,04714
M40	41,649451

Para as amostras adulteradas com etanol (AEH) e água, os resultados seguem na tabela 7.

Tabela 7 - Análise cromatográfica para o metanol.

ETOH	
Amostra	% (V/V)
P	31,347585
E1	35,505937
E5	34,006866
E10	43,276036
E20	45,287162
E30	55,822183
E40	63,040985
A1	31,475259
AA5	34,656748
AA10	40,416504

A porcentagem total para o etanol (Tabela 7), se deve à soma entre o etanol já presente na gasolina pura e o etanol adicionado. Há uma discrepância leve nos resultados das amostras E1 e E5, onde a maior porcentagem de adulteração gerou o menor resultado final de contaminante. Acredita-se que este resultado se deve à problemas de estocagem da amostra, causando evaporação dos componentes mais voláteis, aumentando então a concentração de etanol presente na amostra. Isto justifica também a porcentagem de etanol de 31% para a gasolina pura neste teste, tendo em vista a porcentagem de 29% detectada via teste da proveta, sendo este realizado no mesmo dia de recolhimento da amostra, já a cromatografia foi realizada dias depois e provavelmente sofreu evaporação. Mesmo diante de eventuais adversidades, tal método de análise pode ser considerado eficiente para a verificação da existência de adulterações por metanol e AEH em gasolina.

Conclusões

A análise do aspecto visual e da massa específica foram os testes com menor eficiência para identificar possíveis adulterações com os contaminantes estudados. No caso do teste de umidade via Karl Fischer, observou-se limitações de detecção do metanol na mistura, todavia, o mesmo foi capaz de identificar de maneira coerente a umidade presente nas amostras contaminadas com AEH e água. No caso da análise de cor, apesar desse tipo de parâmetro ser bastante subjetivo, para porcentagens de adulteração acima de 10%, o método mostrou-se eficiente para indicar a existência de adulteração. O teste da proveta, indicativo do teor de etanol, se mostrou ainda mais eficiente, detectando o aumento da porcentagem do teor de etanol (ou de substâncias solúveis em água) para todos os contaminantes. O mesmo ocorreu para a cromatografia, que foi capaz de detectar substâncias contaminantes presentes em todas as misturas, desde a maior até a menor concentração de adulterante. Sendo assim, por motivos operacionais e econômicos o teste da proveta se mostrou o mais profícuo entre os métodos estudados. Por fim, os testes demonstram que uma adulteração pode ser facilmente detectada, quando realizadas as análises em conjunto. Sendo o teste da proveta o mais barato e acessível, a adulteração com metanol em pequenas porcentagens (entre 1 e 5%), apesar de ser detectada, resulta numa pequena diferença percentual quando comparada com a gasolina pura, o que pode passar despercebido aos olhos dos clientes ao considerar-se o erro de +/- 1% do método. Os outros contaminantes, em suas diversas porcentagens, foram detectados com maior facilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Sergipe, o Laboratório de Tecnologias Alternativas, Fundação de Apoio à Pesquisa Tecnológica do Estado de Sergipe (Fapitec/SE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13992**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14954**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2011

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16041**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASTM D6304-00, **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/WWANP/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_062017.pdf>. Acesso em 14 de agosto de 2018.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. (org). **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente**. 2. Ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2014.

BRASIL. **Portaria nº 75, de 5 de março de 2015**. 2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775>>. Acesso em 14 de agosto de 2017.

DAGOSTIN, A. P. D. **Estudo da contaminação da gasolina com solvente para borracha**. 32f. Relatório de Estágio Supervisionado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

DOMINGOS, I. S.; DELGADO, R.C.O.B.; CUNHA, J.D.; MAIA, L.M.M. **Determinação do aspecto, massa específica e teor de etanol de amostras de gasolina tipo C comum, comercializadas em Patu-RN**, 2015.