

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:

INVESTIGAÇÃO DA QUALIDADE DA GASOLINA E DO ETANOL COMERCIALIZADOS EM POSTOS DE SERVIÇOS NO AGRESTE PARAIBANO

AUTORES:

Clarice Oliveira da Rocha, Davi Lima de Medeiros, Igor Correia da Silva, Antonio José Ferreira Gadelha, Danielly Vieira de Lucena

INSTITUIÇÃO:

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB)

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.

QUALITY INVESTIGATION OF GASOLINE AND ETHANOL SOLD IN SERVICES STATIONS IN AGRESTE REGION OF PARAÍBA STATE

Abstract

In Brazil, the commercialization of motor vehicles and fuel has been increasing every year. In 2014, the average was of one car for every 4 Brazilians, when in 2004, it was 7.4 inhabitants per car, increasing fuel consumption. According to the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), in the Paraíba State the consumption of ethanol and gasoline has grown by an average of 74% and 43%, respectively, in 2007 at the beginning of 2017. As a result, illegal adulteration of such fuels can be a lucrative undertaking. This illegal activity is typically fueled by price disparities between petroleum based fuels and commonly available adulterants such as industrial solvents, biofuels and waste oils. Thus, the cost difference is usually driven by the differentiated taxation between fuels and adulterants used. Unfortunately, this practice can have significant economic and environmental impacts, such as increased toxic emissions, lost taxes and vehicle defects. Thus, there is a need for simplistic, cost-effective methods for the detection of adulteration in these fuels. In this way, this work investigated some simple physical-chemical parameters, trying to analyze some service stations (fuels), located in Agreste region of Paraíba State, randomly, collecting gasoline and ethanol samples, to verify if they meet the specifications established in ANP Resolutions. All physical-chemical parameters were analyzed in triplicate according to the methodologies described for: a) Automotive Gasoline - ANP Resolution Nº 40/2013 and b) Fuel Ethanol - ANP Resolution Nº 19/2015. The physico-chemical parameters of the gasoline and ethanol samples were: pH, density, anhydrous alcohol content, appearance and color. It is known that the adulteration of the fuel exists to control the prices, thus damaging the consumer, increasing the air pollution, reducing the useful life of the automotive vehicles. It is proven that adulterations exist mainly in small towns due to poor enforcement, in these cities the price of fuel is higher because there is no competition. In large cities, as inspections are more active, the adulterations are not as expressive. In conclusion, in order to remedy such unlawful acts, inspections should be more frequent and effective at all service stations to ensure minimum fuel quality requirements and therefore have a cleaner environment without also causing losses to the final consumer.

Introdução

Combustíveis baseados em petróleo têm sido a fonte de energia de escolha para atender às necessidades energéticas em todo o mundo. A este respeito, gasolina e diesel provaram ser globalmente importantes combustíveis, para fins de transporte. Como resultado, a adulteração ilegal de tais combustíveis pode ser um empreendimento lucrativo. Esta atividade ilegal é tipicamente estimulada por disparidades de preços entre combustíveis à base de petróleo e adulterantes comumente disponíveis, como solventes industriais, querosene, biodiesel e óleos residuais. Com isso, a diferença de custos é normalmente impulsionada pela tributação diferenciada entre combustíveis e adulterantes utilizados. Infelizmente, essa prática pode ter impactos econômicos e ambientais significativos, como o aumento de emissões tóxicas, perda de impostos e defeitos no veículo. Assim, há uma necessidade de métodos simplistas, de custo eficaz, para a detecção de adulteração de combustível (SPELLER *et al.*, 2017; CUNHA *et al.*, 2016).

Monitorar a qualidade desses produtos industrializados, identificar possíveis adulterações são essenciais para o consumidor não se sentir lesado e ter seus direitos garantidos. Os fiscais da ANP verificam a conformidade dos combustíveis e são designados a uma série de exigências e autorizados a

emitir autos de infração, interditar bombas de abastecimentos e até cancelar registros de produtos (ANP, 2017).

Essa Agência recebeu cerca de 7.500 denúncias de adulteração de combustível, em 2015 e as principais irregularidades encontradas nas fiscalizações foram o percentual de etanol anidro acima dos 27% (BRASIL, 2016). Segundo a Resolução nº 9 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o consumidor pode solicitar ao revendedor a realização do teste do combustível no posto, a qualquer momento (FOGAÇA, 2016).

Segundo a ANP, no Brasil, especifica-se três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C. A gasolina do tipo A é produto nas refinarias, e a do tipo B é de uso exclusivo das forças armadas, por isso não farão parte de nosso objeto de estudo. Conforme a Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA), nº 1, de 31 de agosto de 2011, a gasolina C automotiva está sendo produzida com um percentual obrigatório de 20% (vinte por cento) de etanol anidro misturada na gasolina pura tipo A, esse percentual aumentou, em 2015, foi para 27%. Essa é constituída por hidrocarbonetos selecionados de acordo com as características de ignição e escoamento, adequadas ao funcionamento dos motores de combustão interna - ciclo Otto.

O etanol é uma substância química com fórmula molecular C_2H_6O , produzida especialmente via fermentação de açúcares. É um biocombustível utilizado em motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto) em substituição especialmente à gasolina e em contraponto a outros combustíveis fósseis. O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível, desde o fim da década de 1970. Atualmente, é um dos que mais utilizam o produto e ainda o segundo maior produtor mundial (ANP, 2016). Surge assim, uma tentativa de reduzir a utilização do petróleo, esse combustível é uma alternativa mais limpa, mais eficiente, mais barata e menos poluente.

Numerosas técnicas analíticas têm sido empregadas para detectar adulterações de combustível. De fato, a ASTM (American Society for Testing and Materials) documentou vários métodos que foram aceitos como padrões globais. Estes incluem uma série de propriedades físico-químicas baseadas em testes, bem como abordagens analíticas mais sofisticadas. Contudo, estas abordagens não são muitas vezes suficientes para detectar adulteração de baixo nível ou adulteração com componentes de combustível naturais, tais como solventes de hidrocarbonetos. Métodos analíticos mais complexos, como a cromatografia gasosa-espectrometria de massa ou a implementação de marcadores de corantes são mais confiáveis. No entanto, essas abordagens são normalmente caras, demoradas ou requerem conhecimentos significativos para alcançar resultados precisos. Devido a essas limitações, os pesquisadores estão optando por técnicas para detecção de adulteração de combustível mais simples (SPELLER *et al.*, 2017).

Desta forma, este trabalho avaliou alguns parâmetros físico-químicos, buscando fiscalizar alguns postos de serviços (combustíveis), situados no Agreste Paraibano, de forma aleatória, coletando amostras de gasolina e etanol, para verificar se atendem as especificações estabelecidas em Resoluções da ANP.

Metodologia

As amostras foram coletadas nos postos de combustíveis, em algumas cidades do Agreste Paraibano. A pesquisa foi realizada no laboratório do *campus* Campina Grande, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB. Examinaram-se 11 amostras de gasolina e etanol, em 7 cidades do agreste paraibano, sendo 6 amostras coletadas na cidade de Campina Grande e as

demais nas cidades: Esperança, São Sebastião de Lagoa de Roça, São João do Cariri, Soledade e Juazeirinho.

Todos os parâmetros físico-químicos foram avaliados em triplicata, aspecto e cor, utilizando apenas a verificação visual, os demais foram realizados de acordo com metodologias descritas abaixo:

Temperatura dos Combustíveis

A aferição da temperatura foi realizada através de termômetro de mercúrio e expressa em °C.

Massa Específica dos Combustíveis

A NBR 7148 expõe sobre a determinação da massa específica, densidade relativa ou °API do petróleo e seus derivados. A picnometria é um processo que utiliza um picnômetro (de líquidos ou sólidos) para determinar a densidade relativa de dois materiais (líquido-líquido ou líquido-sólido). Lavou-se o picnômetro, secou-se em estufa a 105°C e pesou-se com exatidão de 0,0001g. Encheu-se o picnômetro com água destilada, secou-se à sua superfície externa e pesou-se novamente com a mesma exatidão. Anotou-se a temperatura. Repetiu-se o procedimento para todas as amostras de gasolina e de álcool. Corrigiu-se a massa específica para 20°C.

Condutividade do Etanol

A condutividade elétrica proporciona uma indicação da quantidade de sólidos totais dissolvidos presentes na amostra. Foram realizadas as medições da condutividade do combustível no condutímetro. Lavou-se a célula de condutividade com água destilada. No Becker de 250 mL com a amostra de combustível realizou a leitura da condutividade. Corrigiu-se a condutividade para 25°C.

Determinação do teor alcoólico do Etanol

Colocou-se a amostra de etanol em uma proveta de 1 L. Mediu-se a temperatura do líquido com um termômetro adequado. Segurou-se o alcoômetro pela extremidade superior da sua haste e mergulhou no líquido tanto quanto possível, evitando tocar o líquido com os dedos que sustentam o alcoômetro. Realizou-se um giro rápido no alcoômetro, implicando em sua liberação; aguardou-se até que o aparelho atingisse o equilíbrio; e fez-se a leitura em sua escala, tomando por base a superfície do líquido.

pH do Etanol

Mediu-se o pH das amostras de Etanol de acordo com a norma ABNT-NBR 10891:2013. Antes do início do experimento, o medidor de pH para o combustível foi calibrado com a solução tampão de pH conhecido. Lavou-se bem o eletrodo com água destilada. As amostras foram adicionadas ao Becker de 250 ml. Os eletrodos foram imersos nas amostras e realizou-se a leitura no pHmetro.

Determinação do teor alcoólico da Gasolina

Realizou-se o teste da Proveta, que mede a porcentagem de etanol anidro misturado à gasolina. O percentual deve ser de 27%. O teste de teor de etanol presente na gasolina é feito com solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 10% p/v, isto é, 100 g de sal para cada 1 litro de água. Colocou-se 50ml da gasolina a ser testada em uma proveta de 100 mL graduada com tampa. Em seguida colocou 50ml de água destilada. Virou a proveta de cabeça para baixo 3 a 4 vezes e deixou-se descansar por 1 minuto. Esse processo permite catalisar todo o álcool anidro contido na gasolina. A água, além de mais densa não é miscível com a gasolina, irá se acondicionar no fundo da proveta

juntamente com o álcool retirado da gasolina, aumentando de volume. Para a obtenção da porcentagem de álcool contido na gasolina, usou-se a seguinte fórmula:

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

Sendo:

P = Porcentagem de álcool anidro contido na gasolina

A = Aumento do volume de água na Proveta

Resultados e Discussão

Os resultados de alguns parâmetros para as amostras de gasolina estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1- Resultados obtidos através das análises realizadas nas amostras de gasolina

Amostras	Cor e aspecto	Teor alcoólico	Massa específica (g/mL)*
A	Amarela, límpida e sem impurezas	27%	0,7416
B	Amarela, límpida e sem impurezas	27%	0,7846
C	Amarela, límpida e sem impurezas	26%	0,7516
D	Amarela, límpida e sem impurezas	27%	0,7889
E	Amarela e turva	25%	0,7614
F	Amarela, límpida e sem impurezas	27%	0,7853
G	Amarela, límpida e sem impurezas	25%	0,7556
H	Amarela, límpida e sem impurezas	25%	0,7978
I	Cobre claro, límpida e sem impurezas	25%	0,7667
J	Amarela, límpida e sem impurezas	26%	0,7916
K	Cobre claro, límpida e sem impurezas	25%	0,7667

*Massa específica corrigida a 20°C

Segundo a Resolução ANP N° 40/2013, a gasolina comum deve ter coloração de incolor a amarelada isentas de corantes. As amostras I e K apresentaram uma coloração de cobre claro confirmando a adição de corantes, podendo ser um indicativo de alguma anormalidade. Quanto ao aspecto deve ser límpida e isenta de impurezas, a amostra E foi a única fora do estabelecido.

A Portaria N° 75/2015 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a Resolução N° 1/2015 do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA) indicam o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina comum que é de 27%, desde 16 de março de 2015. Das amostras analisadas, 63% não estão em conformidade com o percentual estabelecido. Fogaça (2016) corrobora que o etanol funciona como um antidetonante da gasolina nessas proporções (27%), aumentando assim o seu índice de octanagem, resistindo a maiores

compressões, devido ao poder calorífico do etanol ser menor. Com essa porcentagem de álcool na gasolina, esta libera menos monóxido de carbono para o meio ambiente.

Emerenciano (2015), ao analisar o teor alcoólico nas amostras de gasolina comercializadas em Campina Grande-PB, também detectou que 25% estavam abaixo dos valores estabelecidos pela ANP. Segundo Lima *et al.* (2016), uma quantia insuficiente de teor alcoólico na gasolina pode causar a formação de depósitos generalizados de fuligem, carbonização das velas de ignição e problemas com detonação.

A ANP não especifica valores para a massa específica da gasolina, porém, segundo o Sindicato do Comércio Varejista de Derivados de Petróleo do Estado de Mato Grosso (SINDIPETRÓLEO, 2015), a gasolina comum varia normalmente entre 0,7300 e 0,770 g/mL. Sendo assim, 45,4% das amostras analisadas não estão em conformidade.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros para as amostras de etanol:

Tabela 2 - Resultados obtidos através das análises realizadas nas amostras de etanol

Amostras	Cor e aspecto	Teor alcoólico (°INPM)	Massa específica (g/mL)*	pH	Condutividade $\mu\text{S/m}$ (a 25°C)
A	Incolor, límpido e sem impurezas	93,6	0,8563	7,57	273
B	Incolor, límpido e sem impurezas	93,3	0,8577	7,41	494
C	Incolor, límpido e sem impurezas	94,8	0,8205	6,33	201
D	Incolor, límpido e sem impurezas	93,3	0,8596	6,42	267
E	Pouco amarelado, límpido e sem impurezas	94,6	0,8284	6,67	293
F	Incolor, límpido e sem impurezas	93,6	0,8538	6,48	165
G	Incolor, límpido e sem impurezas	95,1	0,8150	6,73	225
H	Incolor, límpido e sem impurezas	93,5	0,8617	6,61	266
I	Incolor, límpido e sem impurezas	95,8	0,8205	6,36	226
J	Incolor, límpido e sem impurezas	95,3	0,8521	6,70	245
K	Incolor, límpido e sem impurezas	95,8	0,8202	6,36	226

*Massa específica corrigida a 20°C

O etanol combustível é formado por uma mistura de álcool e água. Esses componentes são transparentes, consequentemente sua mistura também deve ser incolor, límpido e sem impurezas. Das amostras analisadas, a amostra E foi a única a não está em conformidade. Numa tentativa de lucrar mais, devido a questões fiscais, alguns postos adquirem etanol anidro (recebe na refinaria um corante alaranjado) e adicionam água para vendê-lo como etanol hidratado, porém vestígios do corante ainda podem ser vistos por meio de coloração amarelada.

A ANP define na Resolução ANP nº 19/2015 que o teor alcoólico para o etanol hidratado deve estar entre 92,5 a 94,6°INPM (porcentagem em relação ao volume de álcool encontrado no etanol hidratado). Das amostras analisadas, apenas quatro (G, I, J, K) estão fora dos limites fixados pela resolução em vigência.

Os limites de massa específica para o etanol hidratado, também delineados pela Resolução citada acima, variam de 0,8052 a 0,8112 g/mL, valor calculado a 20°C. Logo, todas as amostras não estão em conformidade com a resolução da ANP. Esta variação pode ser acarretada por quantidades irregulares de álcool e água ou por meio de alguma adulteração.

O potencial hidrogeniônico (pH) do etanol variou entre 6 e 8, o que significa que as amostras são praticamente neutras. Todas as amostras estão dentro da faixa, de acordo com a resolução da ABNT NBR 10891 de 03/2013.

Os valores de condutividade elétrica podem causar grandes danos ao automóvel; essa elevação pode ser provocada por impurezas presentes no combustível analisado. A Resolução ANP nº 19/2013 apresenta um valor máximo de 300 μ S/m a 20°C, sendo assim, a amostra B não está dentro dos conformes. Esse parâmetro indica uma medida indireta da concentração de poluentes. Se estiver elevada, indica presença de substâncias adulteradas nos combustíveis.

Segundo Xerloq (2014), pH e condutividade fora dos limites podem causar danos aos automóveis, causando corrosão nas peças metálicas que entram em contato com o combustível.

Conclusões

Dos resultados obtidos para a gasolina, o único posto de serviço que está em conformidade com todos os parâmetros avaliados é o que foi coletado a amostra A. As demais estão com alterações na cor (I e K), com o teor alcóólico abaixo do especificado na resolução vigente (C, E, G, H, I, J e K) e com a massa específica acima do recomendado (B, D, E, F, H e J). Para as amostras de etanol, todas foram reprovadas no parâmetro massa específica, estando acima do valor definido pela ANP. As amostras G, I, J e K não estão em conformidade com o teor alcóólico. E apenas a amostra E está com a coloração pouco amarelada, indicando a adição de corantes.

As amostras encontradas fora dos conformes refletem alteração intencional ou não intencional dos combustíveis, tendo possivelmente o lucro financeiro como um dos motivos dessas adulterações. Portanto, todas as ações que visam avaliar a qualidade de qualquer combustível é de grande relevância para a sociedade, uma vez que qualquer combustível, que não atenda aos limites permissíveis pelas legislações vigentes, acarretará em danos ao veículo, seja no motor, no rendimento insatisfatório, aumento do consumo e, principalmente, na degradação ambiental pela emissão de gases poluentes.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Ciência, Tecnologia e Educação da Paraíba – IFPB.

Referências Bibliográficas

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 40 de 25/10/2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=261207>>. Acesso em 08 de agosto de 2017.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 19, de 15/04/2013. Disponível em: <<http://spdistribuidora.com/administrador/docs/manual/20.pdf>>. Acesso em 18 de agosto de 2017.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Etanol**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/etanol>>, acesso em 27 de fevereiro de 2017.

BRASIL, C. I do. **ANP recebeu cerca de 7.500 denúncias de adulteração de combustível em 2015**. Revista Brasil, 2016. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-03/anp-recebeu-cerca-de-7500-denuncias-de-adulteracao-de-combustivel-em-2015>>, acesso em 28 de fevereiro de 2017.

CIMA, Resolução CIMA N° 1 de 04/03/2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281774>>. Acesso em 09 de agosto de 2017.

CUNHA, D. A.; MONTES, L. F.; CASTRO, E. V.R.; BARBOSA, L. L. **NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with querosene**. Fuel 166, p. 79–85, 2016.

EMERENCIANO, L. F. D.; NETO, J. M. D.; GRILO, M. B. **Análise experimental da gasolina comercializada em campina grande, incluindo a influência do horário de abastecimento e a localização do posto de combustível**. In: I CONEPETRO, 2015, Natal. Anais. Natal: Realize, 2015.

FOGAÇA, J. R. V. **Adulteração da gasolina e suas consequências**. 2016. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/adulteracao-gasolina-suas-consequencias.htm>>, acesso em 05 de março de 2017.

LIMA, A. R. A. A.; SANTOS, L. V.; GUIMARÃES, I. O.; MAIA, D. F. **Avaliação do rendimento da gasolina utilizada na cidade de Campina Grande – PB**. In: II CONEPETRO, 2016, Natal. Anais... Natal: Realize, 2016.

SINDIPETRÓLEO, **Testes de qualidade**. 2015. Disponível em: <<http://www.sindipetroleo.com.br/portal/storage/tabelas-de-densidade.pdf>>. Acesso em 09 de agosto de 2017.

SPELLER, N. C.; SIRAJ, N.; VAUGHAN S.; SPELLER, L. N.; WARNER, I. M. **QCM virtual multisensor array for fuel discrimination and detection of gasoline adulteration**. Fuel 199, p.38–46, 2017.

XERLOQ. **Analisador de combustível. pH e Condutividade do Combustível – O que é e porque monitorar**. 2014. Disponível em: <<http://xerloq.com.br/ph-condutividade-combustivel-monitorar>>. Acesso em 10 de agosto de 2017.