

AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁLCOOL NA GASOLINA A PARTIR DAS NORMAS VIGENTES EM 2013

A.K.C. Oliveira¹ M.M. F Silva¹; K. T. V Siqueira²; L.F. A Castro³; J. M. S Costa³
E-mail: ana.karla@eq.ufrn.br¹; karemtallita@hotmail.com²; filipinho_araujo@hotmail.com³

RESUMO

A ANP estabelece a adequação da gasolina tipo C, a ser comercializada, de acordo com as especificações das normas para comercialização em 25%, de acordo com a Portaria de 1º de maio de 2013, como forma de incentivo ao setor de cana – de açúcar e álcool. O valor admitido, outrora era de 20%; assim, os resultados não constantes nesta faixa (25%) 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 contundentes, com previsão de ampliação para áreas vizinhas futuramente a serem avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Adulteração, Gasolina, Hidrocarbonetos, Petróleo

ASSESSMENT OF ALCOHOL CONTENT IN GASOLINE FROM THE CURRENT STANDARDS IN 2013

ABSTRACT

The ANP establishes the adequacy of type C gasoline to be sold in accordance with the specifications of standards for marketing in 25%, according to the Ordinance of May 1, 2013, as an incentive to cane sector - from sugar and alcohol. The admissible value, once was 20%, so the results are not included in this range (25%) are off limits and this is considered adulterada. O work done by the partnership IFRN Christmas Central-UFRN, with financial support from PETROBRAS / PRFH bench consisted of analyzes performed in fifteen samples of gasoline Natal-RN, collected from strategic points for better coverage of the study area, in which were held the following measures: pH by pH paper, density by pycnometry and alcohol content with beaker mouth

polished, seeking comparison with the standards established by the National Petroleum Agency, as well as focused on the demonstration of the behavior of gasoline when alcohol is gradually added to this. Sampling locations were not published with the intention of preserving professional ethics. The results show that 60% of the samples were tampered with and that an increase in alcohol content in the sample gas is directly linked to increased fluid density, since alcohol has a higher density than gasoline. The results were satisfactory and the work quite compelling, with expected expansion to neighboring areas to be evaluated in the future.

KEYWORDS: Tampering, Gasoline, Hydrocarbons, Oil

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 de 1º DE MAIO DE 2013**, que estabelece a porcentagem de 25% de teor de álcool, com intuito de motivar o mercado de etanol. 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 estudo faz um comparativo das amostras obtidas e analisadas quando da vigência da portaria de 2011 que estabelecia 20% de álcool na gasolina, com a portaria atual, que requer 25% de álcool.

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 veiculada no Diário Oficial da União, 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. MATERIAIS 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 25%, de teor de álcool.

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 (1). Verificou-se o volume real do picnômetro, quando a massa de água destilada foi encontrada segundo a Equação (2):

$$MA = p_{\text{água}} - p_{\text{vazio}} \tag{1}$$

onde :

MA é a massa de água,

p_{água} é a massa do picnômetro com água,

p_{vazio} é a massa do picnômetro vazio



$$d = \frac{MA}{v_{real}} \quad (2)$$

Onde:

d é a densidade conhecida da água,

MA é a massa de água,

v_{real} 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 (3):

$$df = Mf / v_{real} \quad (3)$$

Onde:

df é a densidade do fluido,

Mf é a massa do fluido,

v_{real} 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 da 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. Os resultados referentes ao teor de álcool que não se encontraram em 25% 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(%)	LEI ATUAL 2013	Portaria 678/2011
1	6	0,754	20	NÃO CONFORME	CONFORME
2	6	0,754	18	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
3	6	0,753	20	NÃO CONFORME	CONFORME
4	5,5	0,761	20	NÃO CONFORME	CONFORME
5	5	0,755	20	NÃO CONFORME	CONFORME
6	5,7	0,754	18	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
7	6	0,755	17,4	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
8	6	0,745	19	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
9	6	0,745	16	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
10	5,8	0,760	20	NÃO CONFORME	CONFORME
11	5,4	0,754	18	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
12	5,6	0,759	20	NÃO CONFORME	CONFORME
13	6	0,754	20	NÃO CONFORME	CONFORME
14	6	0,759	24	NÃO CONFORME	NÃO CONFORME
15	6	0,760	20	NÃO CONFORME	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, a partir da resolução de 2011. 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. Essas amostras ainda atendiam a vigência

de legislação de 2011, dessa maneira, não estavam em mercado para atendimento dos 25% requeridos atualmente.

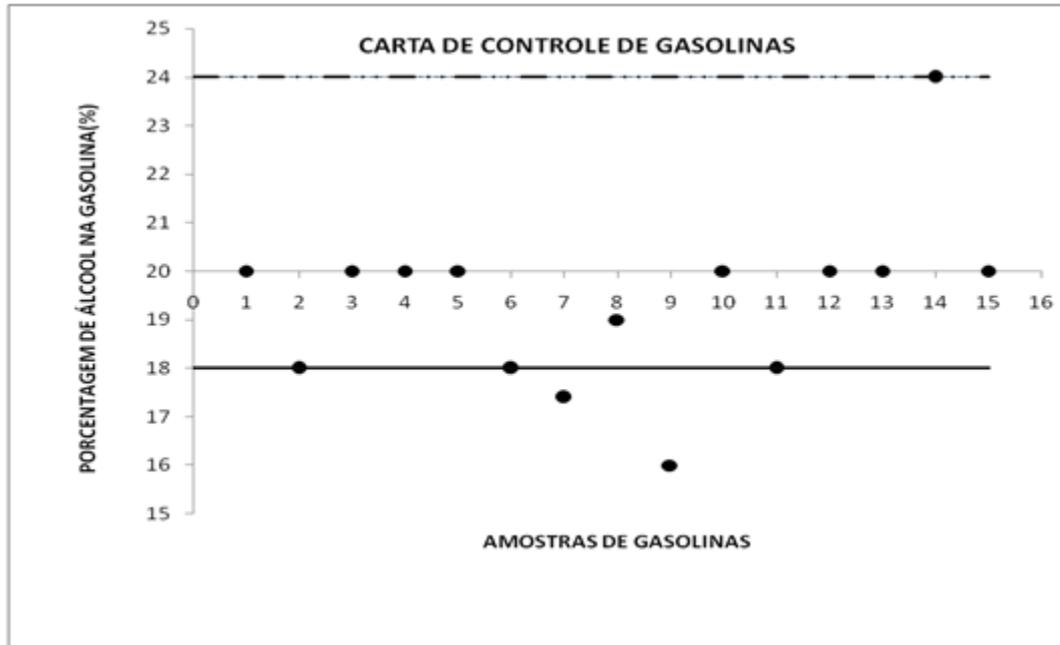


Figura 1: Carta de controle para avaliação de gasolinas

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.

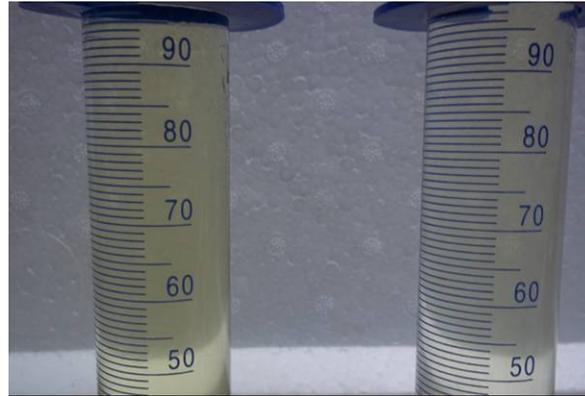


Figura 2: À esquerda, gasolina sem adição de álcool; à direita, adição de 60% de álcool (v/v)

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

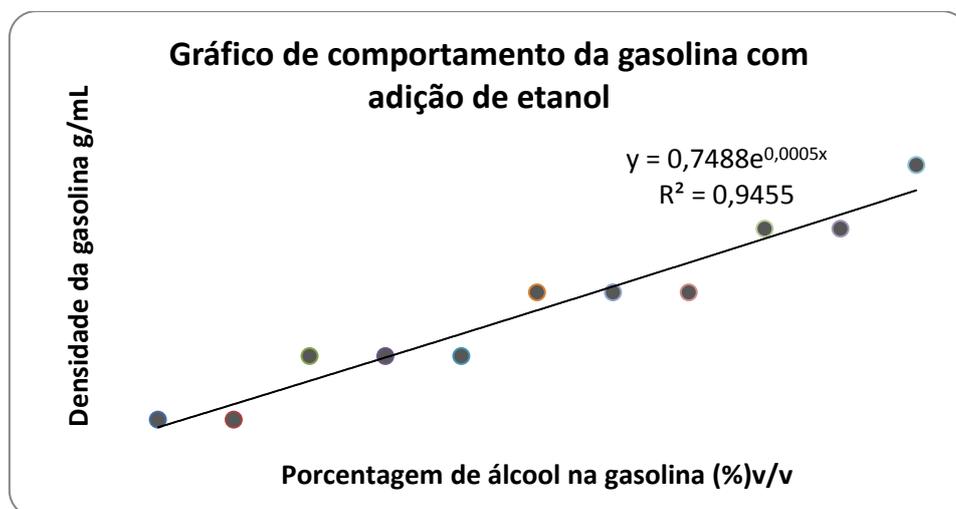


Figura 3: Comportamento da gasolina com adição de álcool



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 profª Josette Lourdes, por permitir o uso de alguns equipamentos e estrutura física no Departamento de Engenharia Química - UFRN.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo - PORTARIA ANP Nº 71/1998

Agência Nacional do Petróleo - PORTARIA ANP Nº 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 Nº 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.