



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MAR
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO MAR

ANA LUIZA LIMA BERNARDES

**DETECCÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NA GASOLINA
COMBUSTÍVEL**

SANTOS-SP

2022

Ana Luiza Lima Bernardes

**DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NA GASOLINA
COMBUSTÍVEL**

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências do Mar, Universidade Federal de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia do Mar.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio L. Barbosa

SANTOS-SP
2022

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B522dd Bernardes, Ana Luiza Lima .
Detecção e Quantificação de Adulterantes na
Gasolina Combustível. / Ana Luiza Lima Bernardes;
Orientador Lúcio Leonel Barbosa; Coorientador . --
Santos, 2022.
31 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciência e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2022.

1. Petróleo. 2. Gasolina. 3. Parâmetros de
qualidade. 4. Adulterantes. I. Barbosa, Lúcio Leonel
, Orient. II. Título.

CDD 551.46

Gostaria de agradecer ao meus pais, Levi e Antonia por me apoiar e ajudar ao longo da minha graduação, ao professor Lúcio pela paciência e assistência durante todo desenvolvimento deste trabalho, e por último agradeço a Deus por me acompanhar por toda essa trajetória.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aspecto, cor e massa para a amostra A.....	15
Figura 2: Aspecto, cor e massa para a amostra B	16
Figura 3: Amostra de gasolina em uma proveta de 50 ml e ao lado uma solução de NaCl (10%) também em uma proveta de 50 ml	17
Figura 4: Amostra A: Formação de duas fases na proveta, correspondente a amostra gasolina e a da solução aquosa. Ao fim do tempo, verificou-se o aumento da camada aquosa demonstrando a quantidade de álcool presente.....	20
Figura 5: Amostra B: Formação de duas fases na proveta, correspondente a amostra gasolina e a da solução aquosa. Ao fim do tempo, verificou-se o aumento da camada aquosa demonstrando a quantidade de álcool presente.....	21
Figura 6: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico anidro em função da porcentagem de álcool etílico anidro	23
Figura 7: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílicoanidro com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-álcool etílico anidro em função da porcentagem de álcool etílico anidro na mistura	23
Figura 8: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado em função da porcentagem de álcool etílico hidratado	25
Figura 9: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado em função da porcentagem de álcool etílico hidratado na mistura.....	25
Figura 10: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-aguarrás em função da porcentagem da aguarrás	27
Figura 11: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-aguarrás com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-aguarrás em função da porcentagem de aguarrás na mistura	27
Figura 12: Comparação do valor da densidade para os diferentes tipos de adulteração.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações das Gasolinas Comum e Premium	12
Tabela 2: Localização de cada amostra coletada	15
Tabela 3: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-álcool etílico anidro.....	22
Tabela 4: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-álcool etílico hidratado.....	24
Tabela 5: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-aguarrás.....	26

RESUMO

O petróleo é um combustível fóssil composto por uma mistura principalmente de hidrocarbonetos e que é uma das principais fontes de energia utilizada no mundo, uma vez que através do seu processo de refinamento ele dá origem a vários derivados que são importantes e úteis em diversas áreas do nosso cotidiano. Um dos seus principais é a gasolina, combustível de grande crescimento devido ao desenvolvimento da indústria automobilística. Fraudes e adulteração são um problema constante na vida do consumidor brasileiro, sendo lesado com combustível de má qualidade, adulterados com componentes que podem prejudicar os motores de seus veículos, como a adulteração com água, fazendo o combustível não sofrer alteração visual, porém alterando o desempenho dos motores. A ANP estabeleceu uma série de parâmetros de qualidade que devem ser obedecidos de forma obrigatória em todo território nacional. O presente estudo tem como tema a detecção e quantificação de adulterantes na gasolina e visa analisar amostras de gasolina comum (tipo C), coletadas em postos de combustíveis de Santos-SP. Por meio do teste de proveta, e pelo cálculo de sua massa específica, foi possível verificar se a gasolina está em conformidade com o estabelecido em lei e como os adulterantes (álcool etílico anidro, aguarrás e álcool etílico hidratado) influenciam nos parâmetros de qualidade segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Os resultados permitiram concluir que as amostras de gasolina coletadas no posto de gasolina da cidade de Santos atenderam à Portaria nº 75 do MAPA (Percentual Fixo Obrigatório de Adição de Etanol Anidro Combustível à Gasolina) durante o período de coleta. As medidas das massas específicas ($0,720 \text{ g/cm}^3$) e ($0,715 \text{ g/cm}^3$) indicaram que as amostras atenderam às especificações do órgão regulador com limites de etanol de 18% e 24%, respectivamente, portanto o combustível neste experimento estaria dentro das especificações da ANP. Foi possível analisar parâmetros de qualidade estabelecidos para a gasolina comum tipo C, além de adulterar amostras da mesma, a fim de verificar tendências em seu comportamento através da adulteração da gasolina com o álcool etílico anidro, álcool etílico hidratado e aguarrás.

Palavras-chave: petróleo, gasolina, parâmetros de qualidade, adulterantes.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2. Objetivo Geral.....	14
3. Objetivos Específicos.....	14
4. Metodologia.....	15
5. Resultados e Discussões.....	19
6. Conclusão.....	29
7. Referências bibliográficas.....	30

1. INTRODUÇÃO

O marco de crescimento da indústria do automóvel, aumentou juntamente com a produção de gasolina e seu refino. O principal produto do refino no início do século XX era o querosene para a iluminação, sendo a gasolina um subproduto mais leve do processamento do petróleo bruto.

A gasolina tradicional é a mistura de diferentes hidrocarbonetos, com diversas estruturas moleculares (alifáticas, naftênicas, aromáticas, saturadas, insaturadas, normais e ramificadas), não sendo relevante em sua aplicação cotidiana a distribuição das quantidades de cada uma dessas estruturas. Ela pode possuir cadeias entre quatro e 12 carbonos, sendo que, usualmente, se considera composta por hidrocarbonetos de cinco a 10 carbonos, e faixa de destilação de 30 a 220 °C (FARAH, 2012).

Os componentes da gasolina são provenientes de diversas unidades de processo existentes em uma refinaria. O produto de cada unidade se chama corrente de processo. Segundo Wu (2010), as principais unidades e as respectivas correntes associadas a elas são:

- a) Destilação atmosférica: Nafta de destilação direta;
- b) Unidade de craqueamento catalítico: Nafta craqueada;
- c) Unidade de separação de gás natural: Gasolina de UPGN;
- d) Unidade de coqueamento retardado: Nafta de coque;
- e) Unidade de alquilação: Alquilado;
- f) Unidade de isomerização: Isomerizado;
- g) Unidade de reforma: Reformado.

Da destilação aproveita-se a nafta e o gasóleo para a produção da gasolina. O gasóleo passa por um processo complexo, que modifica a estruturadas moléculas, chamado craqueamento catalítico. A partir desse processo, é obtida uma outra nafta, chamada nafta de craqueamento, que pode ser adicionada à nafta de destilação para a produção de gasolina. (fonte: site BR Petrobras distribuidora – Gasolina).

O produto de cada unidade é caracterizado por sua octanagem, massa específica, pressão de vapor, teor de enxofre e natureza química (parafínica, naftênica, olefínica ou aromática). As diferentes propriedades dos seus componentes têm grande impacto na qualidade final da gasolina, influenciando diretamente o desempenho do motor.

No ano de 2019, a gasolina correspondeu a 8,3% da energia consumida no Brasil, sendo o segundo derivado de petróleo mais utilizado em nosso país, ficando atrás apenas do óleo diesel (fonte: Ministério de Minas e Energia - Balanço Energético Nacional 2020 - ano base 2019).

Desde 16 de março de 2015, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a legislação brasileira estabeleceu, por meio da publicação da Portaria nº 143 (fonte: Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo) deve receber adição de etanol anidro com o percentual obrigatório na gasolina comum de 27% e na gasolina premium é de 25%, conforme Portaria MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) nº 75 e Resolução CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool) nº1/2015. A margem de erro é de 1% para mais ou para menos. A adição de etanol é justificada devido ao seu elevado poder oxidante, elevada octanagem e geração de menor concentração de poluentes produzidos na combustão. (fonte: ROMANEL, Stener, uma nova metodologia para quantificar a adulteração de gasolina.)

A gasolina sem etanol é denominada de “gasolina A”, e a gasolina com etanol de “gasolina C” de acordo com a classificação estabelecida pela ANP. (Resolução ANP nº 807/2020 3/8/2020.). A gasolina tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias ou petroquímicas, que não contém etanol anidro. Sua massa específica tem valor mínimo de 688,0 kg/m³. A gasolina tipo C é a gasolina comercializada nos postos de serviços e que recebe a adição de etanol anidro nas distribuidoras, no percentual determinado pela legislação federal. Sua massa específica tem valor mínimo de 715 kg/m³.

De acordo com os componentes e com a qualidade, a classificação da gasolina brasileira, segundo a ANP, é feita da seguinte forma:

- Gasolina Comum: O valor mínimo de octanagem RON, para a gasolina comum, será 92, a partir de 3 de agosto de 2020, e 93, a partir de 1º de janeiro de 2022, não tem nenhum aditivo e seu teor de enxofre máximo é de 50 ppm (gasolina S-50).
- Gasolina Aditivada: é igual à gasolina comum (mesmo índice de octanagem e mesmo teor de enxofre), porém, conforme o próprio nome indica, ela é indicada para todos os veículos, pois seus aditivos detergentes e dispersantes tem a função de deixar sempre limpos as válvulas, bicos injetores, filtro de combustível, tubulação do tanque do motor, bomba e tanque de combustível, evitando falhas no funcionamento do motor.
- Gasolina Premium: possui os mesmos aditivos detergentes e dispersantes da gasolina aditivada, mas seu índice de octanagem é maior, sendo igual a 97. Além disso, seu teor de enxofre é menor, sendo menos poluente.
- Gasolina Podium: É comercializada exclusivamente pela Petrobras, ela apresenta maior desempenho porque possui índice de octanagem igual a 95, além de aditivos detergentes/dispersantes e baixo teor de enxofre. Essa é a gasolina mais estável que existe hoje no mercado brasileiro, podendo ser armazenada por um tempo maior que as demais.

Antigamente, a admissão e a descarga eram feitas de forma mecânica por uma peça chamada carburador, que já não é mais utilizada nos carros modernos, nos quais essas operações agora são feitas de modo eletrônico, com a famosa injeção eletrônica. Na fase de

compressão, há a definição de um termo muito conhecido, que é a octanagem ou número de octanas. Octanagem é a medida da resistência da gasolina à compressão em um motor, ou seja, à detonação do combustível dentro da câmara de combustão do ciclo Otto, sob condições padronizadas. Quanto maior o número de octanas, mais resistente à compressão será a gasolina. Isso quer dizer que, quanto mais elevada a octanagem, maior será a capacidade de o combustível ser comprimido, sob altas temperaturas, na câmara de combustão, sem que ocorra a detonação.

A octanagem estabelece uma relação de equivalência de determinada gasolina à porcentagem de mistura de isooctano (2,2,4-trimetilpentano) e n-heptano em determinadas condições. O método de comparação define arbitrariamente que o isooctano puro tem octanagem 100, enquanto o n-heptano tem número de octanas zero. A octanagem da gasolina é frequentemente avaliada através de dois parâmetros, a saber: o número de octano motor (MON, do inglês motor octane number) e o número de octano pesquisa (RON, do inglês research octane number). Os procedimentos que permitem avaliar esses parâmetros são descritos pelas normas ASTM D-2700 e ASTM D-2699, respectivamente. Entretanto, esses procedimentos experimentais são caros, necessitam de equipamentos altamente especializados, consomem um grande número de amostras, precisam de substâncias de referência (isooctano e n-heptano) e são relativamente demorados de se realizar (ANDRADE et al. 1997).

A octanagem ou número de octano de qualquer gasolina é a porcentagem de isooctano em volume numa mistura de isooctano e n-heptano que apresenta a mesma qualidade antidetonante que a gasolina, tal como determinado no aparelho padrão (motor CFR) e medida pelo procedimento especificado na norma (MARSHALL, 2011). O método MON (Motor Octane Number), também conhecido como Método Motor, é um dos métodos de determinação de octanagem mais comuns atualmente. O MON avalia a resistência à detonação em condições de elevada rotação (900 rpm) e maior esforço do motor, quando comparado ao método RON (WERNER, et al. 2007). O teste no padrão MON é controlado pela norma ASTM D-2700 e utiliza os chamados motores CFR (Cooperative Fuels Research). Outro dos métodos de determinação de octanagem mais utilizados nos dias de hoje é o chamado RON (Research Octane Number), ou ainda Método Pesquisa, o RON analisa o número de octano de um combustível em condições de rotação e exigência do motor mais brandas que o MON, em um motor com taxa de compressão variável e com uma rotação de 600 rpm. A norma reguladora dos testes RON é a ASTM D-2699.

Tabela 1 - Especificações das Gasolinas Comum e Premium.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT NBR	ASTM
		A	C	A	C		
Cor	-	(1)				visual	
Aspecto	-	(2)				14954	D4176 (3)
Teor de Etanol Anidro Combustível (EAC)	% volume	(4)	(5)	(4)	(5)	13992	D5501 (6)
Massa específica a 20 °C, mín. (22)	kg/m3	(7)	715,0	(7)	715,0	7148 14065	D1298 D4052
Destilação (8)						9619	D86 D7345 (9)
10% evaporados, máx.	°C	65,0					
50% evaporados (22)		77,0 a 120,0	Máx. 80,0	77,0 a 120,0	Máx. 80,0		
90% evaporados, máx.		190,0					
PFE, máx.		215,0					
Resíduo, máx.	% volume	2,0					
Nº de Octano Motor - MON, mín. (10)	-	-	82,0	-	anotar	-	D2700
Nº de Octano Pesquisa - RON, mín. (10)(22)	-	-	93,0 (11)	-	97,0	-	D2699
Pressão de Vapor a 37,8 °C (12)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	14149 16306	D4953 D5191 D5482 D6378

Fonte: ANP, 2020.

Legenda Tabela 1 – Especificações das Gasolina Comum e Premium

- (1) Exceto azul, restrita à gasolina de aviação. É permitida adição de corante no teor máximo de 50 ppm.
- (2) O produto deve apresentar-se homogêneo, límpido e isento de impurezas.
- (3) Procedimento 1.
- (4) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação. Considera-se o limite máximo de 1 % em volume.
- (5) O teor de EAC a ser misturado à gasolina A, para produção da gasolina C, deverá estar em conformidade com a legislação vigente.
- (6) Este método não se aplica à gasolina C com teor de EAC inferior a 20 %. O teor de EAC determinado por este método deve considerar o teor de água presente na amostra.
- (7) Os valores a serem observados para a massa específica na gasolina A, devem considerar o teor de EAC em vigor.
- (8) Em caso de disputa, deverá ser considerado o resultado obtido pela norma ASTM D86 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure.
- (9) Aplicável exclusivamente à gasolina A. Os resultados obtidos pela norma ASTM D7345 devem ser corrigidos, a fim de se obter os valores correspondentes à ASTM D86, observando-se as regras indicadas na própria D7345.
- (10) A determinação dos parâmetros de octanagem (MON e RON) e do teor de enxofre, deverá ser realizada com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A. Alternativamente, a adição de EAC pode ser substituída pela adição de álcool etílico P.A, com pureza mínima de 99,3 % em massa.
- (11) Até 31 de dezembro de 2021, o limite exigido para o parâmetro RON será de 92,0. A partir de

1º de janeiro de 2022 passará a vigorar o limite de 93,0.

(12) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a pressão de vapor.

(22) Passa a vigorar a partir do dia 3 de agosto de 2020.

Adulterantes: Além do álcool etílico anidro em quantidades acima do percentual obrigatório que pode ser adicionado à gasolina, há outros compostos que são miscíveis à gasolina e que custam mais barato para os postos de combustíveis e são usados para a adulteração como por exemplo: aguarrás e álcool etílico hidratado.

O álcool etílico possui cadeias curtas, incolores, de baixa viscosidade, inflamáveis à temperatura ambiente, e perfeitamente miscíveis em água, gasolina, glicerina etc. Ele pode ser obtido através da fermentação, utilizando qualquer vegetal que seja rico em açúcar. No Brasil, quase todo o etanol produzido é advindo da cana de açúcar. (KNOTHE et al, 2006).

“A adulteração em combustíveis é a adição de qualquer produto que modifique suas características originais, inviabilizando a garantia do produtor”. Infelizmente, essa é uma medida fraudulenta realizada por alguns postos e distribuidoras no Brasil que adicionam solventes ou outros compostos à gasolina a fim de tornar o produto mais lucrativo, prejudicando o consumidor. (fonte: DIAS, 2018)

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar parâmetros de qualidade referentes à combustível gasolina comum comercializada em postos de abastecimento na cidade de Santos/SP e estimar como os adulterantes (álcool etílico anidro, álcool etílico hidratado e aguarrás) alteram parâmetros de qualidade.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os parâmetros de qualidade da cor, massa específica e percentual obrigatório de etanol hidratado na gasolina e compará-los com as convenções estabelecidas pela ANP.
- Analisar o comportamento dos parâmetros de qualidade de uma amostra coletada, em decorrência da adulteração da gasolina partir da aguarrás, álcool etílico anidro e álcool etílico hidratado.

4. METODOLOGIA

4.1 COLETA DE AMOSTRAS

As duas amostras de gasolina foram coletadas em postos de combustíveis de Santos, a gasolina adquirida foi a comum, tipo C. Os recipientes que receberam as amostras são regulamentados pela Portaria Inmetro 141/19, e foi usado galões feitos de plástico podendo ser reutilizáveis, utilizado no mercado varejista de combustíveis automotivos (BRASIL,2019). Após as coletas nos postos as amostras foram encaminhadas ao laboratório LABPETRO, localizado para análise e pesquisas.

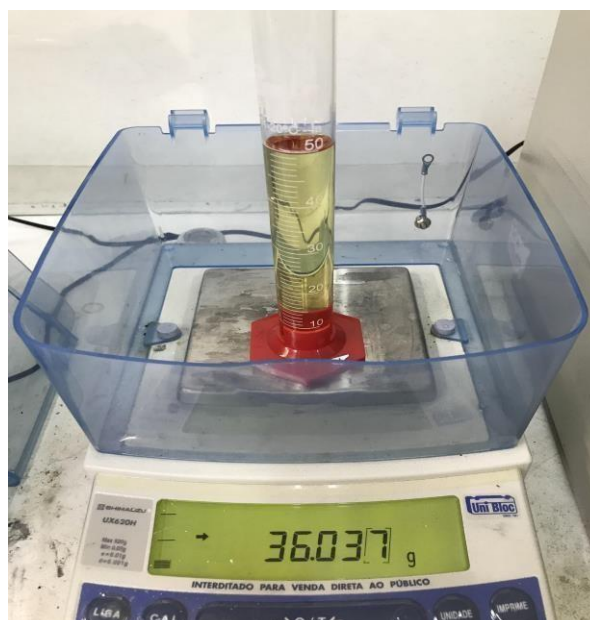
Tabela 2: Localização de cada amostra coletada

Localização	Amostra
Posto Ana Costa (Localizado na Avenida Ana Costa, 341)	A
Posto Glicério (Localizado na Avenida Francisco Glicério, 369)	B

4.2 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DAS AMOSTRAS: COR E MASSA ESPECÍFICA

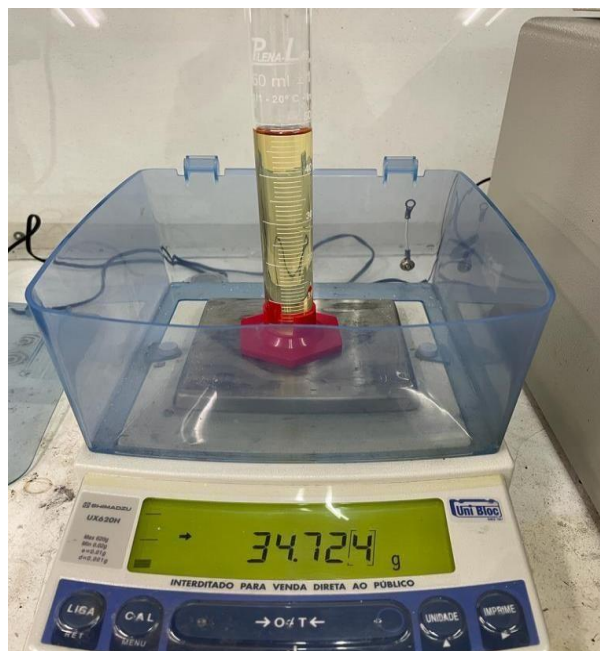
O trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Petróleo e Combustíveis (LABPETRO) da Universidade Federal de São Paulo, localizado no Campus Baixada Santista - Instituto do Mar. Foi feita a análise das amostras para determinar os parâmetros sugeridos. As correlações são estabelecidas a partir dos dados e os resultados são comparados com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP.

Figura 1: Aspecto, cor e massa para a amostra A



Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 2: Aspecto, cor e massa para a amostra B



Fonte: Autoria própria, 2022.

O procedimento para a avaliação da cor foi feito de forma visual, através da disposição das amostras em uma proveta graduada de 50 ml (Figura 1 e 2) e posterior repouso. As cores e as massas, entre as amostras, foram analisadas e, posteriormente, anotadas e justificadas através da corroboração com outros parâmetros. As massas específicas das amostras foram medidas em uma proveta de 50 ml cada e em seguida pesada em uma balança semi-analítica (SHI-UX-620H).

A densidade foi obtida através da razão entre a sua massa e seu volume. O cálculo foi feito: densidade (ρ) da amostra, a partir da equação 1, em que (m) é a massa e (v) o volume.

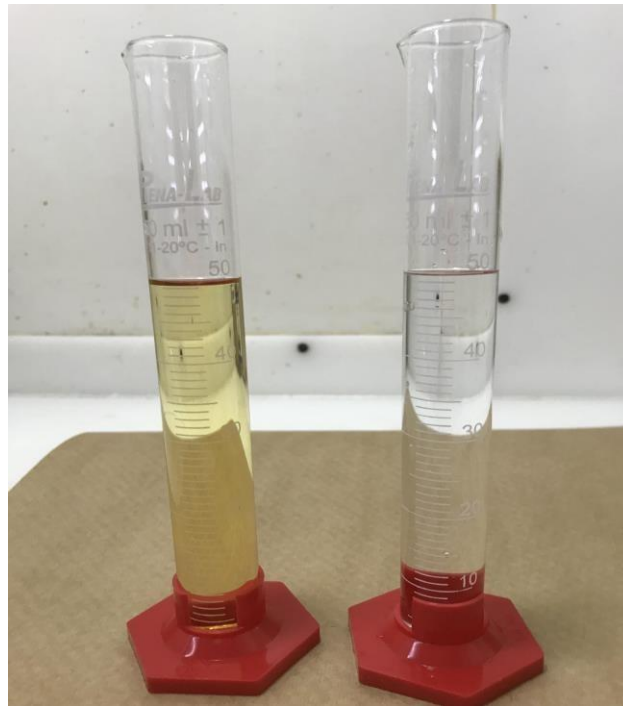
$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA PELA NORMA NBR 13992

A não conformidade mais comum na gasolina é provocada pela adição excessiva de etanol anidro combustível, sendo detectada pelo ensaio de teor de etanol anidro combustível (teste da proveta). Em laboratório, foi feito a análise do teor de etanol anidro combustível (EAC) na gasolina. Foi colocado 50 ml da amostra na proveta de 100 ml, previamente limpa, desengordurada e seca, logo depois foi adicionado cuidadosamente a solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10%, deixando escorrer pelas paredes internas da proveta, até completar o volume de 100ml. A preparação da solução aquosa de cloreto de sódio a 10% foi realizada diluindo-se 100 g de sal em 1 (um) litro de

água.

Figura 3: Amostra de gasolina (em amarelo) em uma proveta de 50 ml e ao lado uma solução de NaCl (10%) também em uma proveta de 50 ml.



Fonte: Autoria própria, 2022.

A proveta contendo a mistura combustível/NaCl foi invertida pelo menos dez vezes visando o contato entre as fases e a completa extração do etanol para a fase aquosa. Por último foi repousado por dez minutos, em superfície plana e nivelada para que ocorra a separação completa nas duas camadas.

O percentual de etanol anidro na gasolina foi calculado por meio da seguinte expressão:

$$V = (A \times 2) + 1 \quad (2)$$

V é o percentual em volume de etanol anidro combustível (EAC) na gasolina; A representa o aumento em volume da camada aquosa (etanol e água). É importante destacar que a ANP estabelece atualmente o teor de etanol anidro na gasolina C é de 27% em volume para gasolina C Comum e 25% para gasolina C premium conforme Portaria MAPA nº 75/2015.

4.4 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA A PARTIR DA AGUARRÁS, ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO E ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO

Em laboratório fez-se a adulteração dos combustíveis coletados. As amostras foram adulteradas adicionando o adulterante ao combustível em um balão volumétrico de 50 ml até atingir os seguintes percentuais na mistura: 0% (somente gasolina), 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 35%; 40%; 50%; 60%; 70%; 80%; 90%; 100% (somente adulterante). Com isso, coletou-se determinada quantidade de adulterante e, em seguida, essa quantia foi despejada no balão volumétrico. O restante do volume do balão foi preenchido com gasolina. Por exemplo, na mistura com 10% de adulterante foram adicionados 5 ml de água no balão volumétrico de 50 ml. E, em seguida, preenchido com 45 ml de gasolina. Posterior a solução pronta, têm-se a utilização de uma balança semi-analítica (SHI-UX-620H) a fim de medir a massa. Conforme feito a medição da massa da solução, foi calculado o valor da densidade experimental através da relação entre massa/volume.

Calculou-se os valores teóricos da densidade esperados para cada mistura, por meio da seguinte equação:

$$\rho_{\text{teórico}} = \rho_{\text{gasolina}} \cdot f_{\text{gasolina}} + \rho_{\text{adulterante}} \cdot f_{\text{adulterante}} \quad (3)$$

Assim, para a densidade (ρ) da gasolina teórica foi utilizado 0,700 g/cm³, 0,790 g/cm³ para álcool etílico anidro, 0,789 g/cm³ para álcool etílico hidratado e 0,774 g/cm³ para aguarrás; “ f_{gasolina} ” e “ $f_{\text{adulterante}}$ ” são, respectivamente, a fração de gasolina e adulterante na mistura. Conforme os valores obtidos na equação, é possível também calcular a massa teórica da mistura, substituindo o valor encontrado de $\rho_{\text{teórico}}$ na equação $\rho = \frac{m}{v}$. Assim, basta a simples multiplicação de $\rho_{\text{teórico}}$ e volume, resultando na massa teórica. Por exemplo, em uma mistura de gasolina 90% com 10% de adulterante aguarrás, têm-se:

$$\rho_{\text{teórico}} = 0,7 \cdot 0,9 + 0,774 \cdot 0,1$$

$$\rho_{\text{teórico}} = 0,63 + 0,0774$$

$$\rho_{\text{teórico}} = 0,7074 \text{ g/cm}^3$$

Substituindo na equação $\rho = \frac{m}{v}$

$$m_{\text{teórica}} = 0,7074 \cdot 50$$

$$m_{\text{teórica}} = 35,37 \text{ g}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL NAS AMOSTRAS DE GASOLINA PELA NORMA NBR 13992

Os resultados foram obtidos pela aquisição e seleção das amostras de gasolina comum do tipo C na qual foi possível analisar a medida de sua massa específica e a determinação do teor de etanol pela norma NBR 13992 onde em laboratório, foi feita a análise do teor de etanol anidro combustível (EAC) na gasolina. A medida da massa específica foi possível através da pesagem do combustível dentro da proveta dividido pelo volume da mesma. A medida da massa específica foi feita por meio da pesagem do combustível dentro da proveta dividido pelo volume da mesma (50ml).

Usando a equação (1) podemos descobrir a massa específica das amostras.

Amostra A:

$$\text{Massa específica} = \frac{36,037}{50} = \mathbf{0,720 \text{ g/cm}^3}$$

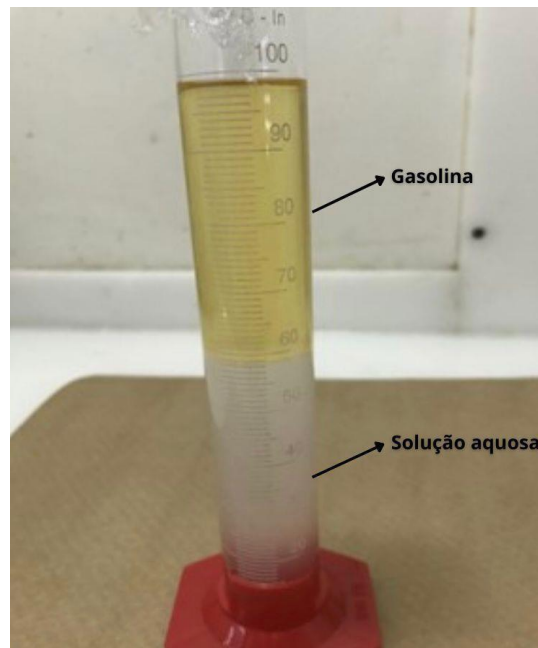
Amostra B:

$$\text{Massa específica} = \frac{34,724}{50} = \mathbf{0,715 \text{ g/cm}^3}$$

Para controlar e nivelar a densidade de cada combustível, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu em agosto de 2020, que a gasolina C deve ter massa específica mínima de 0,715 g/cm³ e máxima de 0,770 g/cm³.

A determinação do teor de etanol na gasolina foi feita em partes, sendo colocado 50 ml da amostra na proveta de 100 ml e logo após foi inserido 50ml de uma solução aquosa de cloreto de sódio a 10%. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a porcentagem obrigatória de etanol anidro combustível que deve ser adicionado na gasolina é de 27%, sendo que a margem de erro é de 1% para mais ou para menos.

Figura 4: Amostra A: Formação de duas fases na proveta, correspondente a amostra gasolina e a da solução aquosa. Ao fim do tempo, verificou-se o aumento da camada aquosa demonstrando a quantidade de álcool presente.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Para calcularmos a porcentagem de etanol que estava presente na **amostra A**, basta montar a seguinte regra de três:

50 ml de gasolina inicial ----- 100%

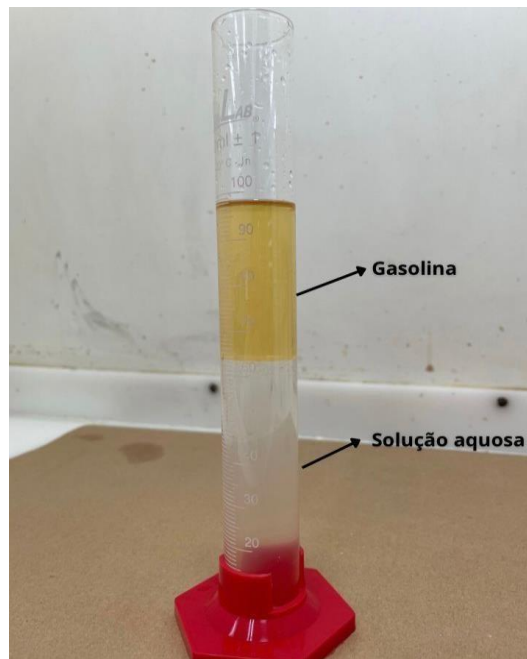
9 ml de etanol presentes ----- x

$$x = \frac{900}{50}$$

$$x = \mathbf{18\%}$$

Como o limite de etanol permitido é de 27%, a **amostra A** desse experimento estaria dentro das especificações da ANP.

Figura 5: Amostra B: Formação de duas fases na proveta, correspondente a amostra gasolina e a da solução aquosa. Ao fim do tempo, verificou-se o aumento da camada aquosa demonstrando a quantidade de álcool presente.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Para calcularmos a porcentagem de etanol que estava presente na **amostra B**, basta montar a seguinte regra de três:

50 ml de gasolina inicial ----- 100%

12 ml de etanol presentes ----- x

$$x = \frac{1200}{50}$$

$$x = 24\%$$

Como o limite de etanol permitido é de 27%, a **amostra B** desse experimento estaria dentro das especificações da ANP.

5.2 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA A PARTIR DO ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO

O valor da densidade para o álcool etílico anidro utilizado para adulterar a amostra de gasolina foi de 0,790 g/cm³.

Os valores da densidade para a adulteração da Amostra A da gasolina com álcool etílico anidro pode ser observada na Tabela 3 e Figura 7:

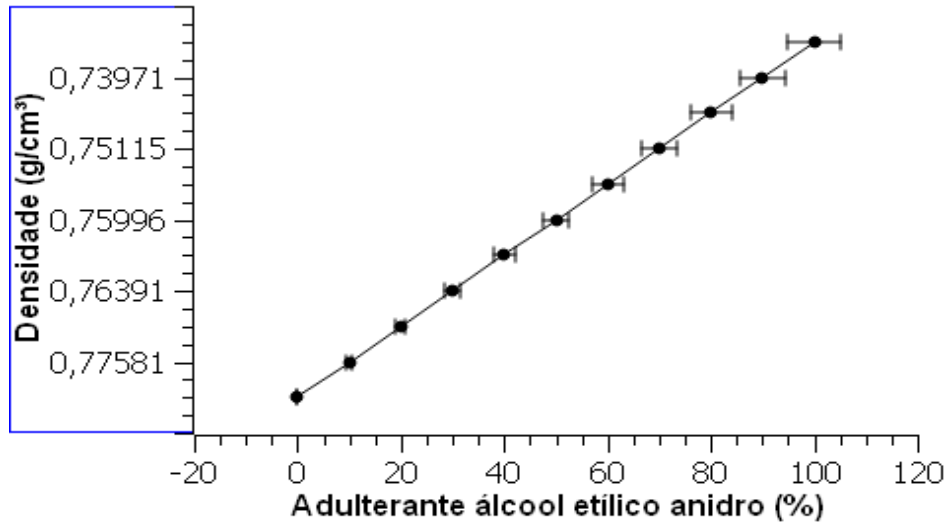
Na tabela 3 exibem-se os valores obtidos por meio da equação ($\rho_{\text{teórico}} = \rho_{\text{gasolina}} \cdot f_{\text{gasolina}} + \rho_{\text{adulterante}} \cdot f_{\text{adulterante}}$), para densidade teórica com as determinadas porcentagens de etanol anidro

e gasolina.

Tabela 3: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-álcool etílico anidro.

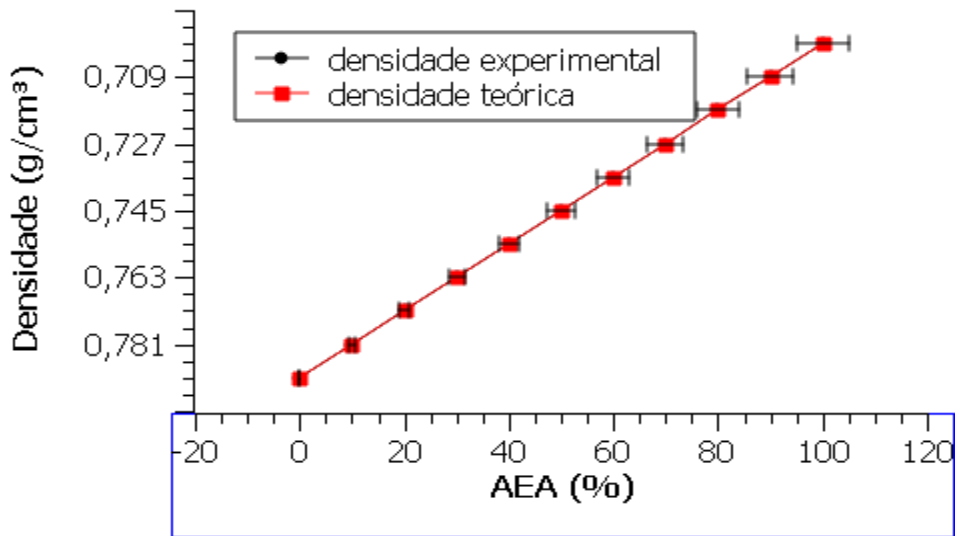
Proporção Volumétrica de Gasolina (%)	Proporção volumétrica de Álcool etílico anidro (%)	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Desvio Padrão
100	0	0,78165	0,790	0,005904
90	10	0,77581	0,781	0,00367
80	20	0,77241	0,772	0,00029
70	30	0,76391	0,763	0,000643
60	40	0,76393	0,754	0,007022
50	50	0,75996	0,745	0,010578
40	60	0,75615	0,736	0,014248
30	70	0,75115	0,727	0,017077
20	80	0,74698	0,718	0,020492
10	90	0,73971	0,709	0,021715
0	100	0,73316	0,700	0,023448

Figura 6: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico anidro em função da porcentagem de álcool etílico anidro



É possível observar que a densidade diminui conforme o aumento da adulteração da gasolina por álcool etílico anidro. Tal comportamento ocorre, principalmente, pela menor interação química que as moléculas de álcool etílico anidro possuem entre si (PONTES, 2010).

Figura 7: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico anidro com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-álcool etílico anidro em função da porcentagem de álcool etílico anidro na mistura



5.3 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA A PARTIR DO ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO

O valor da densidade para o álcool etílico hidratado utilizado para adulterar a amostra de gasolina foi de 0,789 g/cm³.

Os valores da densidade para a adulteração da Amostra A da gasolina com álcool etílico hidratado pode ser observada na Tabela 4 e Figura 9:

Na tabela 4 exibem-se os valores obtidos por meio da equação ($\rho_{teórico} = \rho_{gasolina} \cdot f_{gasolina} + \rho_{adulterante} \cdot f_{adulterante}$), para densidade teórica com as determinadas percentagens de etanol hidratado e gasolina.

Tabela 4: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-álcool etílico hidratado.

Proporção volumétrica de Gasolina (%)	Proporção volumétrica de Álcool etílico hidratado (%)	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Desvio Padrão
100	0	0,80595	0,7890	0,011985
90	10	0,79772	0,7801	0,012459
80	20	0,79119	0,7712	0,014135
70	30	0,7845	0,7623	0,015698
60	40	0,77626	0,7534	0,016164
50	50	0,7704	0,7445	0,018314
40	60	0,7644	0,7356	0,020365
30	70	0,75971	0,7267	0,023342
20	80	0,75207	0,7178	0,024233
10	90	0,74724	0,7089	0,02711
0	100	0,74229	0,7000	0,029904

Figura 8: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado em função da porcentagem de álcool etílico hidratado

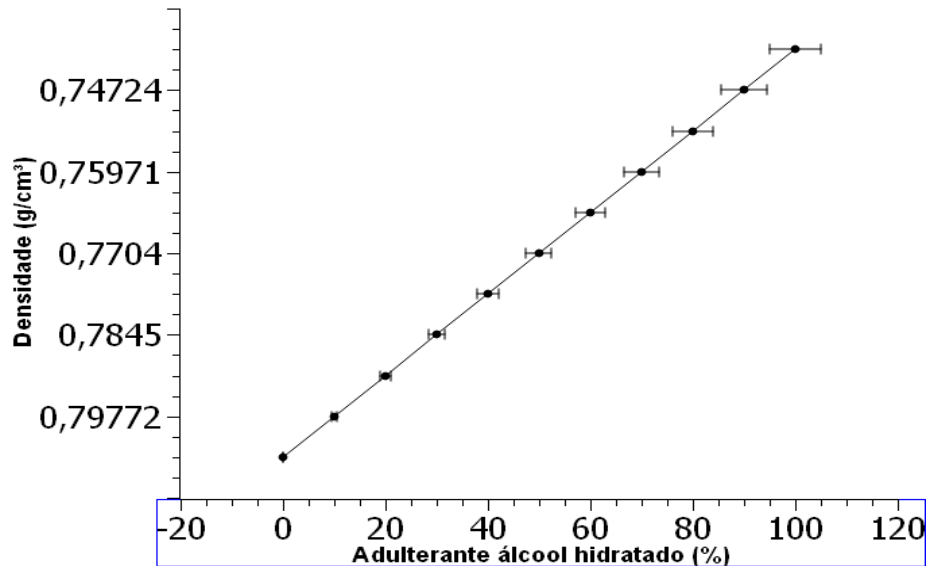
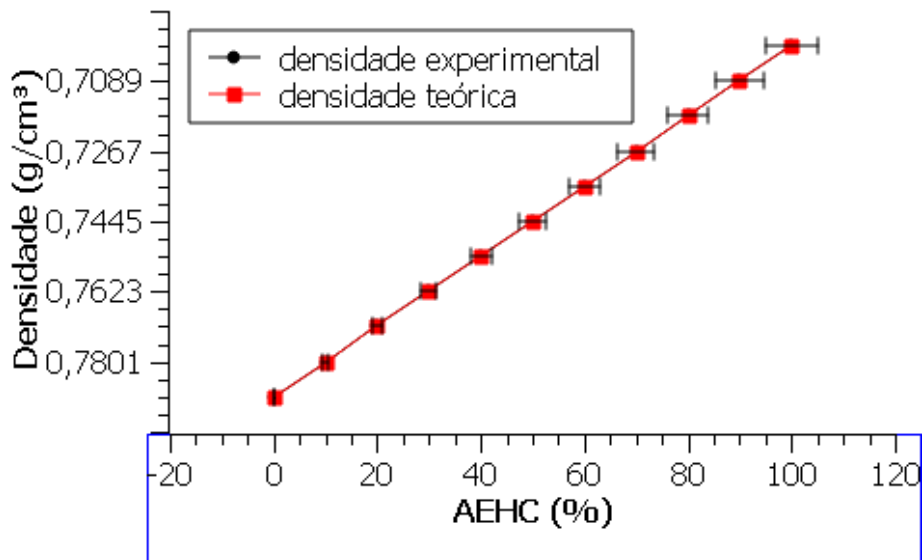


Figura 9: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-álcool etílico hidratado em função da porcentagem de álcool etílico hidratado na mistura



5.4 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA A PARTIR DA AGUARRÁS

O valor da densidade para a aguarrás utilizada para adulterar a amostra de gasolina foi de 0,774 g/cm³.

Os valores da densidade para a adulteração da Amostra A da gasolina com aguarrás pode ser observada na Tabela 5 e Figura 11:

Na tabela 5 exibem-se os valores obtidos por meio da equação ($\rho_{\text{teórico}} = \rho_{\text{gasolina}} \cdot f_{\text{gasolina}} + \rho_{\text{adulterante}} \cdot f_{\text{adulterante}}$), para densidade teórica com as determinadas percentagens de aguarrás e gasolina.

Tabela 5: Valores da densidade experimental e teórica para diferentes proporções da mistura gasolina-aguarrás

Proporção volumétrica de Gasolina (%)	Proporção volumétrica de Aguarrás (%)	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Desvio Padrão
100	0	0,78178	0,774	0,005501
90	10	0,77609	0,766	0,007135
80	20	0,77451	0,7592	0,010826
70	30	0,77237	0,7518	0,014545
60	40	0,76317	0,7444	0,013272
50	50	0,76255	0,737	0,018067
40	60	0,75565	0,7296	0,01842
30	70	0,74962	0,7222	0,019389
20	80	0,74426	0,7148	0,020831
10	90	0,73983	0,7074	0,022931
0	100	0,73744	0,700	0,026474

Figura 10: Variação da densidade experimental da mistura gasolina-aguarrás em função da porcentagem da aguarrás

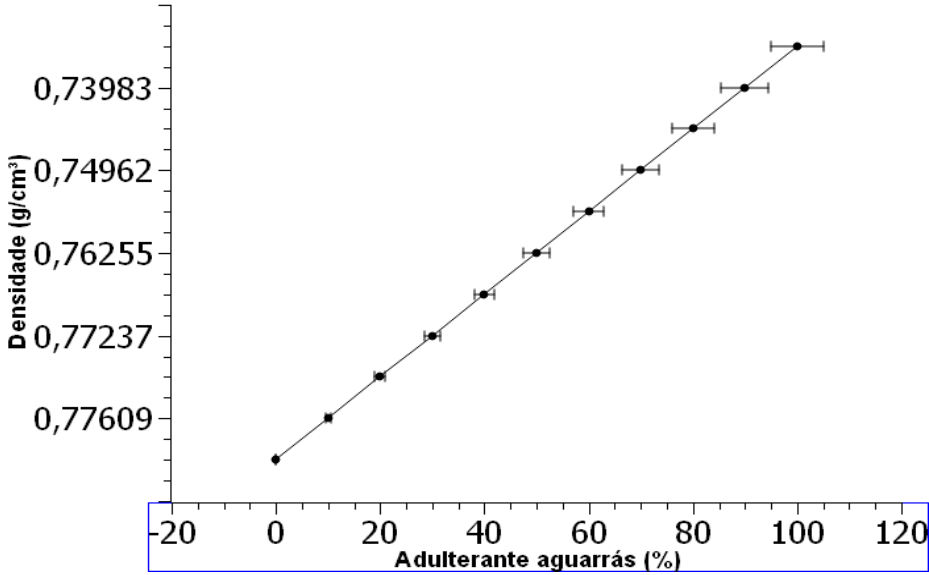
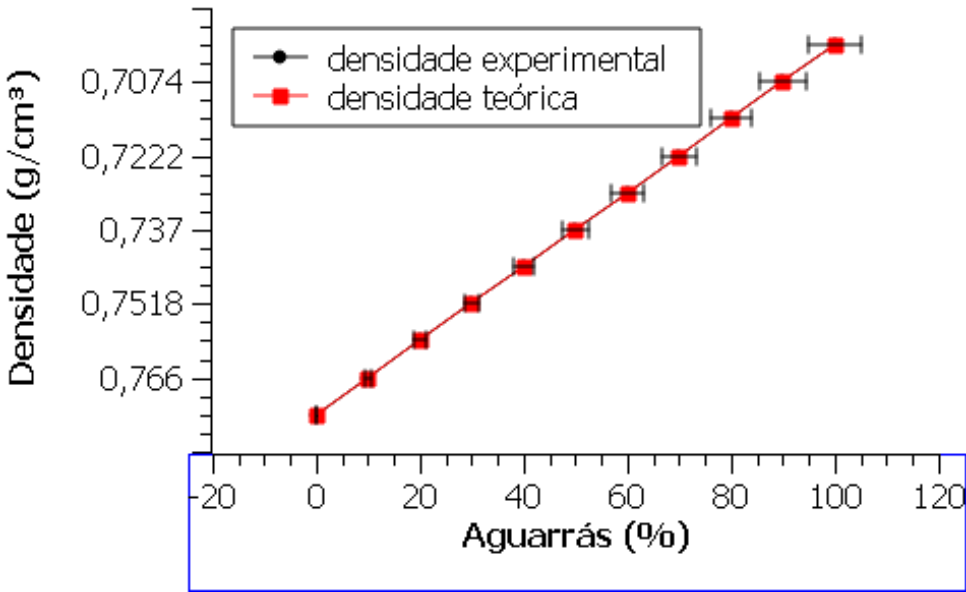


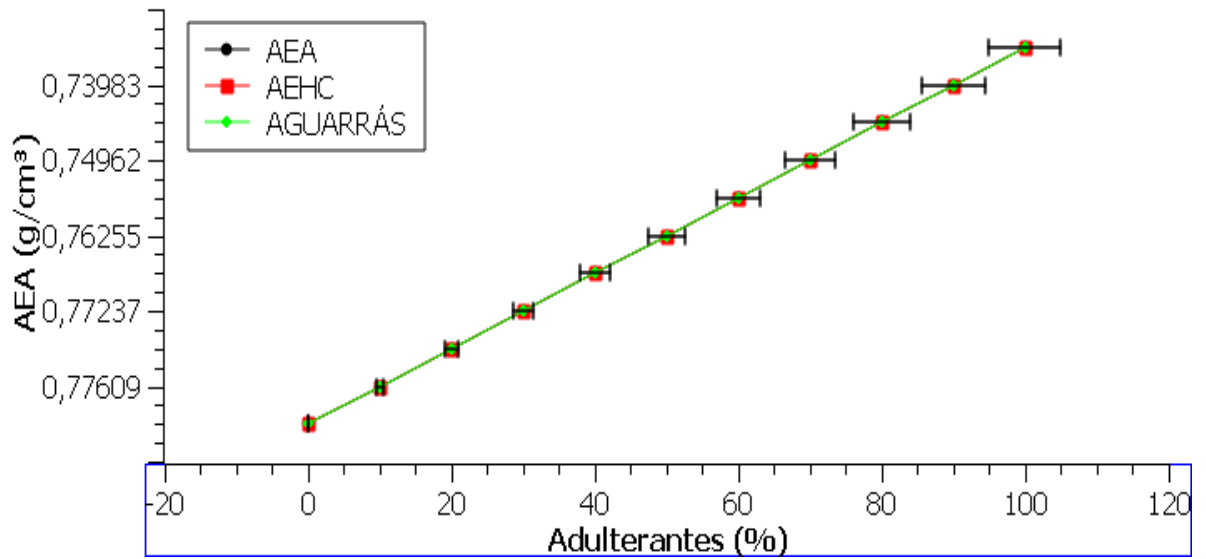
Figura 11: Comparação entre a variação da densidade experimental da mistura gasolina-aguarrás com a variação da densidade teórico experimental da mistura gasolina-aguarrás em função da porcentagem de aguarrás na mistura.



5.5 COMPARAÇÃO DO VALOR DA DENSIDADE PARA OS DIFERENTES TIPOS DE ADULTERAÇÃO

Por fim, tem-se o gráfico de variação da densidade experimental das misturas comparando os três adulterantes, ou seja, mistura gasolina-álcool etílico anidro, mistura gasolina-álcool etílico hidratado e mistura gasolina-aguarrás.

Figura 12: Comparação do valor da densidade para os diferentes tipos de adulteração



6. CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento deste trabalho verificou-se que as amostras de gasolina coletadas nos postos de combustível na cidade de Santos se enquadram na Portaria MAPA nº 75 (fixa, o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina), no período em que houve a coleta.

De acordo com as medidas encontradas das massas específicas ($0,720 \text{ g/cm}^3$) e ($0,715 \text{ g/cm}^3$) podemos concluir que as amostras atendem as especificações da agência reguladora, a não conformidade na massa específica provavelmente está em função de erros sistemáticos e seu limite de etanol foi de 18% e 24%, concluindo que as amostras de combustível desse experimento estariam dentro das especificações da ANP que tem o limite de 27%. Foi possível analisar parâmetros de qualidade estabelecidos para a gasolina comum tipo C, além de adulterar amostras da mesma, a fim de verificar tendências em seu comportamento através da adulteração da amostra A da gasolina com o álcool etílico anidro, álcool etílico hidratado e aguarrás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados- 1ªED.(2012)

WU, Y. Molecular Management For Refining Operations, Doctoral Thesis, University of Manchester, 2010

BR Petrobras distribuidora – Gasolina. Disponível em: https://www.br.com.br/wcm/connect/lib_portalconteudo/home/produtos+e+servicos/para+seu+veiculo/gasolina/gasolina+. Acesso em: 04/08/2021.

Gauto, Marcelo, A. et al. Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino (Tekne). Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo A, 2016.

VARGAS, Yago Ruocco. Avaliação da influência de algumas características moleculares sobre a octanagem dos hidrocarbonetos presentes na gasolina. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

ROMANEL, Stener A. et al. Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR): A new methodology to quantify adulteration of gasoline. *Microchemical Journal*, v. 140, p. 31-37, 2018.

KOCK, Flavio VC et al. Time-domain NMR: A novel analytical method to quantify adulteration of ethanol fuel with methanol. *Fuel*, v. 258, p. 116158, 2019.

Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia Capa comum – Edição padrão, 18 setembro 2012 - Edição Português por Alexandre Salen Szklo (Autor), Victor Cohen Uller (Autor), Marcio Henrique P. Bonfá (Autor)

Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis – ANP – 6ª edição. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/cartilhas/Cartilha_Posto_Revendedor_de_Combustiveis_6a_ed.pdf. Acesso em: 04/08/2021.

KNOTHE, Gerhard et al. Manual de biodiesel. 2006.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Refino de petróleo.

Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/gasolina>. Acesso em: 04/08/2021.

Gasolina: Informações técnicas, PETROBRAS Disponível em: <https://petrobras.com.br/data/files/02/93/A0/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/manual-de-gasolina.pdf>