

ANÁLISE COMPARATIVA PARA VERIFICAÇÃO DE CONFORMIDADE EM GASOLINAS TIPO C (COMUM)

Cálin Moura da Rosa
calin_rosa@hotmail.com

Elisângela da Silva
ellis.silva@gmail.com

Thiago Antônio Valdez Garcia
tyagogarcia16@hotmail.com

Alessandro Cury Soares
alessandro.soares@unilasalle.edu.br

Centro Universitário La Salle – Unilasalle – Canoas/RS

RESUMO: O presente trabalho sinaliza alguns resultados de verificação dos parâmetros de conformidade com a qualidade e o meio ambiente em duas amostras de gasolina tipo C (comum) de postos de combustíveis, escolhidos aleatoriamente. Em decorrência da demanda de utilização da população desse tipo de produto, da observação da variação de preços da gasolina C e da necessidade de verificar o impacto ambiental gerado pela queima da mesma em decorrência do enxofre adicionado a ela, realizou-se este trabalho com o propósito de analisar a conformidade das amostras em relação aos parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP Nº 57 de 20 de outubro de 2011, da Agência Nacional do Petróleo, e pela Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), Nº 1 de 31 de agosto de 2011. As amostras foram coletadas em dois postos de combustíveis de marcas diferentes, localizados no município de Canoas e analisadas no laboratório do Centro Universitário La Salle e no laboratório da PETROBRÁS. As análises realizadas foram de cor e aspecto, teor de álcool, destilação e corrosividade ao cobre. Os resultados encontrados nessas análises são utilizados para evidenciar a qualidade da gasolina, tendo como consequência o bom funcionamento do motor e por fim, gerando menos impacto ambiental pela queima da gasolina que está em conformidade. A amostra A apresentou-se dentro dos parâmetros, exceto pela cor que está alaranjada, já a amostra B está em conformidade com todos os parâmetros.

Palavras-Chave: Gasolina. Análise. Qualidade. Meio Ambiente.

ABSTRACT: *The research presented by us indicates some results of verification of compliance with the parameters of quality and environment, in two samples of gasoline type C (common) of gas stations, chosen randomly. Due to the demand of the population use this type of product, the observation of the variation of C gasoline prices and the need to check the environmental impact caused by gasoline burning produced by the sulfur added to it, this research was carried out with the purpose of analyzing the conformity of the samples with respect to the parameters established by ANP Resolution No. 57 of October 20, 2011, the National Petroleum Agency and by Resolution of the Interministerial Council of Sugar and Alcohol (CIMA) No. 1 of August 31, 2011. Samples were collected at two gas stations of different brands, located in Canoas and analyzed in the laboratory of Centro Universitario La Salle and in the laboratory of PETROBRÁS. The analyzes were color and appearance, alcohol content, distillation and corrosiveness to copper. The results of such analyzes are used to assess the quality of gasoline, resulting in the smooth operation of the engine and eventually causing less environmental impact by burning gasoline that conforms. The sample A was within the parameters except for the color orange, and the sample B complies with all parameters.*

Keywords: *Gas. Analyze. Quality. Enviroment.*

1 INTRODUÇÃO

A gasolina é um produto combustível, derivado intermediário¹ do petróleo. É uma mistura de hidrocarbonetos saturados que contém de cinco a oito átomos de carbono por molécula (MORRISON e BOYD, 1996; SOLOMONS, 1996). Além dos hidrocarbonetos e dos compostos oxigenados, a gasolina também pode conter compostos de enxofre e compostos de nitrogênio. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C.(NBR 9619: 2009)

¹ O petróleo bruto contém centenas de diferentes tipos de hidrocarbonetos misturados e, para separá-los, é necessário refinar o petróleo. As cadeias de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos têm pontos de ebulição que vão aumentando progressivamente, o que possibilita separá-las através do processo de destilação fracionada. É isso o que acontece em uma refinaria de petróleo. Na etapa inicial do refino, o petróleo bruto é aquecido e as diferentes cadeias são separadas de acordo com suas temperaturas de evaporação. Cada comprimento de cadeia diferente tem uma propriedade diferente que a torna útil de uma maneira específica.

As gasolinas são formuladas satisfazendo diversos quesitos automotivos de desempenho e parâmetros ambientais. Nos últimos anos, os requisitos ambientais estão sendo visibilizados e ficando mais rigorosos, como pode ser observado, por exemplo, pela Resolução CONAMA Nº 315/2002, que limita as emissões veiculares.

Além da questão da emissão de poluentes, é importante a verificação da qualidade da gasolina devido ao risco de fraudes e adulterações no produto. Essas podem ocorrer através da contaminação por outras substâncias como óleo, água, solventes e outros.

Neste contexto, o presente artigo objetivou a análise de amostras de gasolina tipo C (comum) para a verificação dos parâmetros de qualidade exigidos pela PORTARIA ANP Nº 57/2011, que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

As análises realizadas foram de cor e aspecto, teor de álcool, destilação e corrosividade ao cobre.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Atualmente, evidenciam-se muitos projetos e convenções para proteção do meio ambiente e, em especial, sobre a poluição atmosférica, conseqüentemente sobre as emissões dos gases poluentes formadores do efeito estufa.

“As mais conhecidas convenções que tentaram definir padrões foram o Congresso de Viena que ocorreu em 1985, que formalizou um acordo multilateral global que visava proteger a saúde pública e o ambiente contra os efeitos nocivos que possam resultar modificações da camada de ozônio causadas por atividades humanas” (TRIGUEIRO, 2003)

O protocolo de Quioto ocorrido em 1997 no Japão, também tentou formalizar que “os países industrializados deveriam reduzir suas emissões de gases do efeito estufa em pelo menos 5 %” (TRIGUEIRO, 2003), mas pouco mudou.

No último século, em que a população do mundo aumentou significativamente, os danos ambientais passaram de alterações locais para globais. Mas o que é relativamente novo é a relação entre problemas ambientais regionais e globais e suas implicações.

O maior símbolo do fenômeno do aumento, no mundo, de poluição atmosférica foi o

consumo de combustíveis fósseis, que é problemático por serem finitos e com suas respectivas queimas produzem gases que contribuem para a aniquilação da camada de ozônio. O crescimento da frota de veículos gerou um aumento do consumo de combustíveis, em especial a gasolina tipo C. Com esse processo de industrialização dos automóveis em constante evolução, há uma grande demanda da sociedade para que a gasolina comercializada seja de qualidade, mas a importância que se dá em relação às consequências ecológicas ainda é muito pequena. Visando realizar esse controle e tentando entrar em projetos globais de conformidades ambientais, as agências reguladoras brasileiras obrigaram-se a mudar parâmetros na gasolina que é comercializada nos postos de serviços. “O crescimento, na atmosfera, da quantidade de gases geradores do efeito estufa conduz-nos a pensar que a poluição por ação humana é um dos problemas ambientais mais sérios do presente” (TRIGUEIRO, 2003, pág. 165).

“Todos os países querem cooperar para atenuar a mudança climática, mas todos o fazem a partir de posições de maximização do interesse nacional, o que torna complicada a cooperação internacional.” (TRIGUEIRO, 2003, pág. 183)

No Brasil, ocorreu também a Rio-92, que foi denominação comum da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente. Foi uma de muitas reuniões já realizadas para discutir a questão ambiental e reconheceu a necessidade de integração e equilíbrio entre as questões sociais, econômicas e ambientais para sobrevivência da vida humana no planeta. Após tantos anos, e várias outras conferências, acordos e protocolos, a preservação segue ameaçada e a interferência do homem aumenta com muito pouco controle.

“Falta-nos hoje um evento com capacidade de mudar rumos e pensamentos. Nosso tempo impõe eventos de caráter complexo, múltiplo, atemporal e contraditório, mas não há dúvida de que estamos dentro de um movimento global de mudanças dos paradigmas e da própria vida.” (TRIGUEIRO, 2003).

2.1 A qualidade da gasolina

A quantificação de enxofre em combustíveis é de grande interesse econômico e ambiental, devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação dos gases tóxicos, principalmente SO₂, levando a agência nacional de petróleo a publicar novos regulamentos voltados para a redução desses poluentes, visando introduzir melhorias na qualidade do ar e do meio ambiente. A Resolução ANP nº 57/2011, que foi publicada em 20/10/2011,

estabelece especificações para a gasolina comercial (tipo C) informando limite máximo de 50 partículas por milhão (PPM) de enxofre para atendimento à fase L-6 do Programa de Controle da poluição do Ar por veículos automotores (WWW.anfavea.com.br). É uma redução que vai dos atuais 1.000 ppm para 50 ppm (WWW.fecombustiveis.org.br), e esta gasolina estará disponível para comercialização, segundo projeto da agência, em 1º de janeiro de 2014.

A análise de cor e aspecto é importante para verificar possíveis fraudes com adição de outras substâncias. É um teste que dá uma indicação visual da qualidade e da possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem e outros. Esses, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores. A cor indica a tonalidade característica do produto. No caso da gasolina tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (reservada para a gasolina de aviação) e rosa (reservada para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina – MEG). Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados), (WWW.demec.ufmg.br).

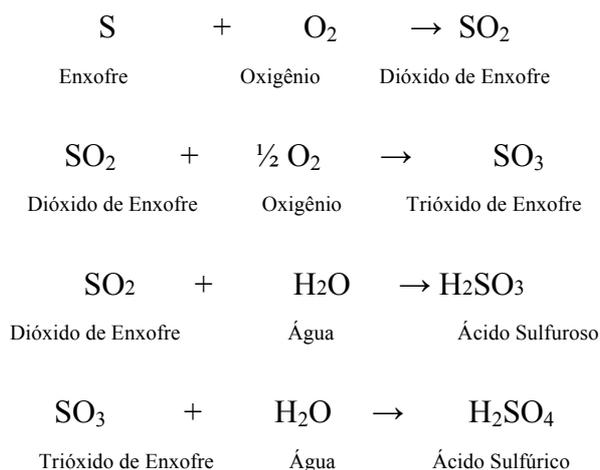
Um parâmetro muito evidenciado atualmente é o teor de álcool presente na gasolina. Até setembro de 2011, a divulgação da agência reguladora determinava o padrão de 23 a 25% de álcool etílico ou etanol adicionado à gasolina; porém, a partir de 1º de outubro de 2011, a Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), Nº 1, de 31 de agosto de 2011, determinou a redução para faixa de 20 a 25% de álcool presente na gasolina. A medida foi tomada pelo governo como precaução, em função das incertezas em relação à safra de cana-de-açúcar e ao comportamento dos mercados global e interno de etanol. A nova proporção será adotada por tempo indeterminado (Agenciabrasil.ebc.com.br 01/10/2011). A adição de álcool na gasolina reduz a poluição ambiental provocada pelas emissões do escapamento de veículos. Sua função é aumentar a octanagem em virtude de seu baixo poder calorífico, além disso, proporciona uma redução na taxa de produção de CO. Mas possíveis adulterações na quantidade adicionada na gasolina evidenciam o quanto o consumidor pode ser prejudicado, pois além de prejudicar o potencial do motor, também pode prejudicar o meio ambiente nas emissões de gases prejudiciais.

A destilação pode indicar contaminação na gasolina. O ensaio de destilação propicia uma medida em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes de uma gasolina. A gasolina C tem padrões de temperatura para determinada porcentagem de produto evaporado. No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior a 145°C para gasolina C. (PORTARIA ANP N° 57/2011). Abaixo, é apresentada a tabela de especificação de destilação para gasolina C:

Tabela1: Especificação de destilação (ANP N° 57/2011)

Destilação	Mínimo	Máximo
10% evaporado	-----	65,0 °C
50% evaporado	-----	80,0 °C
90% evaporado	145,0 °C	190,0 °C
PFE (Max.)	145,0 °C	220,0 °C
Resíduo	-----	2,0 mL

Outro parâmetro a ser verificado é o teor de enxofre adicionado na gasolina. Como não é possível analisar o teor devido à viabilidade do laboratório, realiza-se a análise qualitativa de corrosividade ao cobre pelo método da lâmina de cobre. Na reação de queima que ocorre durante a utilização da gasolina, o enxofre adicionado é convertido em óxido de enxofre, que pode ser convertido a ácidos, provocando corrosão nos motores; e ainda, os óxidos de enxofre emitidos são sérios poluentes atmosféricos e principais formadores da chuva ácida, conforme observado nas reações abaixo (NBR 14359):



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a análise de cor e aspecto foram utilizadas duas provetas de vidro de 1L. Na análise de teor de álcool foram utilizadas duas provetas de vidro de 100 mL, com tampa e 150 mL de solução de NaCl 10%. Para a análise de destilação foi necessário gelo (temperatura da amostra no momento do teste deve ser de 13°C a 18°C), destilador automático Modelo ISL AD865G e pipeta de 10 mL. Para a análise de corrosividade ao cobre foram utilizadas duas lâminas de cobre de 3 e 1/2 pol, esponja de aço, dois termômetros de escala entre 0°C e 100°C, dois tubos de vidro âmbar, garras, suportes, sistema de banho-maria composto por bquer de 1L e chapa aquecedora.

3.2 Metodologia

3.2.1 Análise da cor e aspecto

Em uma proveta de vidro de 1L completa-se com a amostra até o menisco e em análise visual verifica-se a coloração e o aspecto da gasolina. Conforme a portaria ANP Nº 57/2011, a gasolina comum deve apresentar-se de incolor à amarelada e isenta de corante, e deve ser límpida e isenta de impurezas. Essa análise foi realizada conforme a NBR 7148.

3.2.2 Análise do teor de álcool

Em uma proveta de vidro, com tampa, de 100 mL, adiciona-se 50 mL da amostra e completa-se o volume até o menisco com solução de NaCl 10%. Agita-se a proveta, inverte-se um pouco e deixa-se em repouso durante 10 minutos, no mínimo. O NaCl funciona como um demulsificador para que o álcool presente na gasolina se separe desta. Como o álcool possui uma massa específica maior que a da gasolina, este se deposita no fundo da proveta formando duas camadas. Esse ensaio obedece à norma NBR 13992. Para calcular a porcentagem de álcool presente na gasolina utiliza-se a equação (1) que consta na norma:

$$\text{Teor de álcool \%} = ((A-50)X2) + 1 \dots \dots \dots (1)$$

Onde A = volume medido na camada inferior

3.2.3 Análise de destilação

Para este ensaio, refrigera-se anteriormente a amostra até temperatura entre 13 °C e 18 °C, adiciona-se 100 mL medidos em proveta, em um balão de destilação. No destilador automático, acopla-se o balão volumétrico e realiza-se a destilação selecionando no aparelho, destilação de gasolina comum. Ao final da destilação mede-se o resíduo com uma pipeta. Esse ensaio obedece à norma NBR 9619 e ASTM D86-11.

3.2.4 Análise de corrosividade ao cobre

Prepara-se banho-maria em béquer de 1L e mantêm-se temperatura de 40 °C. Em um tubo de vidro adiciona-se a amostra e a essa amostra, imergir uma lâmina de cobre de 3 e 1/2 pol, polida com esponja de aço e assim deixa-se por 3 horas. Ao final do teste a lâmina não deve escurecer, indicando corrosão (conforme tabela, em anexo, de classificação da lâmina de cobre) ou mudar sua tonalidade para verde, indicando teor de enxofre acima do permitido. Esse ensaio obedece à norma NBR 14359 e ASTM D130-10.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra “A” apresentou coloração alaranjada, estando fora do parâmetro estabelecido por lei que é de incolor à amarelada, indicando que pode ter recebido adição de corante ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados); porém, não apresentou impurezas. O volume da camada inferior medido na proveta foi de 61 mL e realizando o cálculo do teor de álcool pela fórmula, encontramos teor de 23%, ficando dentro dos parâmetros, que a partir de outubro deste ano, passou para faixa de 20 a 25 %.

$$\text{Teor de álcool \%} = ((A-50)X2) +1$$

$$\% \text{ álcool} = ((61-50)x2)+1 = 23\%$$



Figura 1: Cor e aspecto, amostra "A"



Figura 2: Teor de álcool, amostra "A"

Na análise de corrosividade ao cobre, a amostra "A" não alterou a tonalidade da lâmina de cobre, permanecendo em sua coloração original, indicando assim, teor de enxofre dentro dos parâmetros.

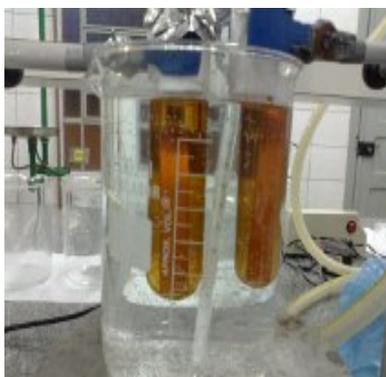


Figura 3: Análise de corrosividade ao cobre, amostras "A" e "B"



Figura 4: Lâmina antes do teste



Figura 5: Lâmina após o teste com a amostra "A"

Em relação à análise de destilação, foi realizada em destilador automático Modelo ISL AD865G no laboratório da PETROBRÁS – Refinaria Alberto Pasqualini. Os resultados encontrados ficaram em conformidade com a legislação, conforme tabela:

Tabela 2: Resultados da análise de destilação para amostra "A"

Destilação	Mínimo	Máximo	Valor encontrado
10% evaporado	-----	65,0 °C	50,8 °C
50% evaporado	-----	80,0 °C	64,7 °C
90% evaporado	145,0 °C	190,0 °C	156,1 °C
PFE (Max.)	145,0 °C	220,0 °C	189,5 °C
Resíduo	-----	2,0 mL	1,1mL °C

Encontramos a seguinte curva de destilação:

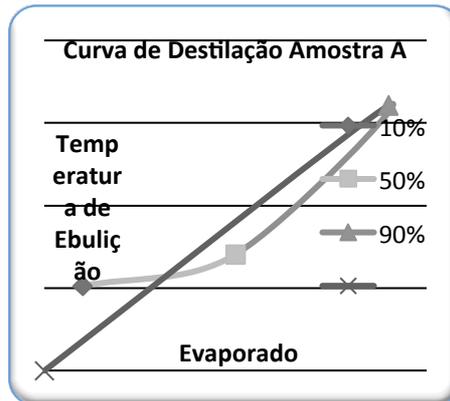


Figura 6: Curva de Destilação para Amostra “A”

A amostra “B” apresentou-se isenta de impurezas e coloração amarelada, em conformidade com a legislação. O volume da camada inferior medido na proveta foi de 60 mL, encontrando-se teor de 21%, em conformidade com os novos parâmetros estabelecidos a partir de outubro deste ano.

$$\text{Teor de álcool \%} = ((A-50)X2) +1$$

$$\% \text{ álcool} = ((60-50)x2)+1 = 21\%$$



Figura 6: Teor de álcool, amostra "B"



Figura 7: Cor e aspecto, amostra "B"

Na análise de corrosividade ao cobre, a amostra "B" não alterou a tonalidade da lâmina de cobre, permanecendo em sua coloração original, indicando assim, teor de enxofre dentro dos parâmetros.



Figura 8: Lâmina antes do teste



Figura 9: Lâmina após o teste com a amostra "B"

Na análise de destilação realizada no laboratório da PETROBRAS, os valores encontrados para amostra "B" ficaram em conformidade com a legislação, conforme tabela:

Tabela 3: Resultados da análise de destilação para amostra "B"

Destilação	Mínimo	Máximo	Valor encontrado
10% evaporado	-----	65,0 °C	51,3 °C
50% evaporado	-----	80,0 °C	70,4 °C
90% evaporado	145,0 °C	190,0 °C	160,6 °C
PFE (Max.)	145,0 °C	220,0 °C	195,6 °C
Resíduo	-----	2,0 mL	1,1 mL

Encontramos a seguinte curva de destilação:

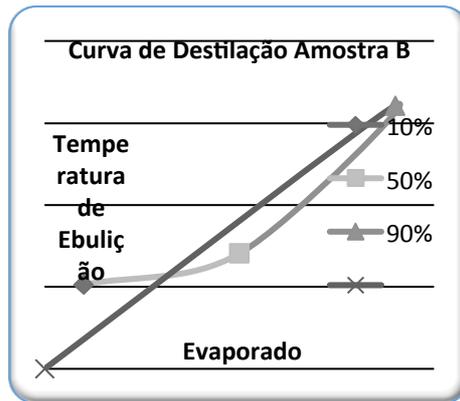


Figura 7: Curva de Destilação para Amostra “B”

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa utilizou-se do cunho qualitativo para exprimir seus resultados. A amostra “A” apresentou-se dentro dos parâmetros, exceto na análise de cor e aspecto onde apresentou cor alaranjada, fora do padrão. A amostra “B” apresentou-se dentro de todos os parâmetros.

6 ANEXOS

Tabela 4: Tabela de Classificação da Lâmina de Cobre (ASTM D130-10)

Classificações da Lâmina de Cobre	Designação	Descrição
Lâmina recém polida
1	Levemente manchada	a. Alaranjado claro, quase da mesma cor que a lâmina recentemente polida. b. Alaranjado escuro.
2	Moderadamente manchada	a. Vermelho vinho. b. Lilás. c. Multicolorido com lilás azulado ou prateada, ou ambos, sobre vermelho vinho. d. Prateada. e. Cor de bronze ou dourado.
3	Fortemente manchada	a. Nuances avermelhados na lâmina em bronze. b. Multicolorida com mostras em vermelho e verde (pavão), mas sem cinza.
4	Corrosão	a. Preto transparente, cinza escuro ou marrom com verde pavão esmaecido. b. Grafite ou negro fosco. c. Azeviche ou negro brilhante.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Agência Nacional de Combustíveis, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Portaria N. 57, de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 de out. 2011. Disponível em: <<http://www.recap.com.br/pdfs/portarias/57.pdf>>. Acesso em 14 nov. 2011.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 315, de 2002. Programa de controle da poluição do ar – PROCONVE, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 de out. 2002 – Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em 14 ago. 2011.

BRASIL. Lei nº 8723 de 28 de outubro de 1993, Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 out. 1993. Disponível em: <<http://www.lei.adv.br/8723-93.htm>>. Acesso em 28 ago.2011.

NBR 13992 - Gasolina automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)

NBR 9619 - Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica

NBR 14359 - Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre

ASTM D130-10 - Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test

ASTM D86-11 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure

ASTM D1250- 08 - Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables

Disponível em: <www.anfavea.com.br>. Acesso em: 15 out. 2011.

Disponível em: <agenciabrasil.ebc.com.br>. Acesso em: 01 out. 2011.

Disponível em: <www.fecombustiveis.org.br>. Acesso em 01 out. 2011.

Disponível em: <www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/gasolina.htm>. Acesso em: 20 out. 2011.

TRIGUEIRO, André et al. **Meio ambiente no século 21**: 21 especialistas da questão ambiental nas áreas de conhecimento. Rio de Janeiro: Editora Rio de Janeiro, 2ª edição, 2003.