

## **AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL ANIDRO COMBUSTÍVEL NA GASOLINA AUTOMOTIVA PELO “TESTE DA PROVETA” (NBR ABNT 13992)**

Vanjoaldo dos R. Lopes Neto<sup>1,2</sup>; Leonardo S. G. Texeira<sup>2</sup>; Taila S. Santana<sup>1</sup>; Natália S. Carvalho<sup>1</sup>; Iran T. V. Santos<sup>3</sup>

1 – Centro Universitário Regional do Brasil – UNIRB; 2 – Universidade Federal da Bahia – UFBA/INCT em Energia e Ambiente; 3 – Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR. vanjolopes@hotmail.com

**Resumo:** Devido à importância da exatidão como parâmetro de confiabilidade e a estimativa do impacto da presença de contaminantes e interferentes, na emissão de resultados confiáveis, estudos devem ser conduzidos para avaliação destes parâmetros analíticos. O procedimento descrito na ABNT NBR 13992, conhecido como “teste da proveta”, que normatiza o exame do teor de etanol anidro combustível (TEAC) na gasolina automotiva brasileira, seja nos laboratórios ou nos postos revendedores, é um importante instrumento no controle de qualidade deste combustível. Neste trabalho, apresentam-se resultados de parâmetros que impactam na exatidão e a influência de interferentes presentes na gasolina no procedimento descrito na NBR 13992. Também são apresentadas as implicações causadas por contaminantes, que podem ser usados como adulterantes de gasolina, no “teste da proveta”. O estudo foi realizado examinando amostras de gasolina C, onde os resultados para o TEAC obtidos com o “teste da proveta” foram comparados com resultados obtidos por cromatografia a gás (CG). O resíduo de etanol presente na gasolina pós-extração também foi avaliado. Em relação à exatidão, amostras com TEAC igual ou abaixo de 30% (v/v) e com baixos teores de aromáticos apresentaram tendências iguais a +1. Acetona, metanol e isopropanol, quando presentes em amostras de gasolina C, interferem nos resultados de TEAC obtidos pelo procedimento descrito na NBR 13992, afetando a exatidão.

**Palavras-chave:** gasolina, etanol, qualidade, contaminantes, exatidão.

### **1.0 Introdução**

No Brasil, de acordo com a Portaria MAPA nº 75/2015, a gasolina automotiva tipo C, comercializada nos postos revendedores de combustíveis, é uma mistura composta por gasolina tipo A obtida no refino ou craqueamento do petróleo, adicionada de etanol anidro combustível (EAC) em teor atual igual a 27% (v/v) para a gasolina tipo C comum ou 25% (v/v) para a gasolina tipo C *premium*. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é o órgão público encarregado de fiscalizar este percentual.

A ANP, através da Resolução ANP nº 40/2013, adota o “teste da proveta”, descrito pela NBR 13992 – Gasolina automotiva - Determinação do teor de etanol anidro combustível (EAC), para avaliações do teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolinas tipo C. O procedimento deste teste consiste em uma extração líquido-líquido (ELL), onde, utilizando-se uma proveta de 100-mL, são adicionados 50 mL de gasolina e 50 mL de solução aquosa de NaCl 10% (m/v). A proveta é, então, agitada e devido à afinidade entre a água e o EAC, a maior parte do etanol

presente na gasolina é extraída pela água, o que provoca aumento de volume da fase aquosa. Por simples cálculo matemático, obtém-se o TEAC em função do aumento de volume da fase aquosa.

Apesar da simplicidade do teste, ele possui conceitos físico-químicos avançados, e é passível de contaminações e interferências. Na norma ABNT NBR 13992 há a informação que “*outros álcoois presentes na amostra são computados como EAC*”, de onde se entende que álcoois, independente de sua massa molecular e consequente polaridade, são totalmente extraídos pela água, interferindo na metodologia, e aumentando linearmente o resultado do TEAC da amostra.

Outro ponto frágil da norma é a equação utilizada para calcular o TEAC:  $[(A-50) \times 2] + 1$ , onde A é o volume final da fase aquosa com o etanol. Contudo, a norma não explica o emprego do +1 na fórmula; bem como não há trabalhos descritos na literatura sobre este acréscimo de uma unidade. A própria faixa de trabalho do método descrita na norma, de 1 a 100% (v/v), é suscetível a dúvidas, pois é muito ampla.

Além das relações mencionadas acima, sabe-se se a gasolina pode sofrer adulteração devido a adição de substâncias que podem influenciar no teste da proveta, afastando o resultado encontrado para TEAC do seu valor verdadeiro.

Neste trabalho, investiga-se a exatidão do procedimento descrito na ABNT NBR 13992, quando TEAC variar entre 5 e 77% (v/v), a influência de contaminantes e interferentes em amostras gasolina tipo C, quando estas são submetidas ao “teste da proveta”, e suas implicações no modelo matemático empregado no ensaio.

## **2.0 Metodologia**

### **2.1 Preparo das amostras para avaliação do resíduo de etanol presente na gasolina após a extração**

Utilizado gasolina A e EAC (fornecidos por PETROBAHIA S.A.), foram formuladas gasolinas tipo C com o TEAC variando entre 5 a 77% (v/v). Nestas amostras, foi determinado o TEAC (em quadruplicada) pelo “teste da proveta” e por cromatografia a gás (CG). Objetivando quantificar o resíduo de etanol na gasolina pós-extração, com auxílio de uma pipeta, foram coletadas amostras (em triplicata) na fase superior da proveta (gasolina), onde o TEAC foi determinado por CG em cada uma delas. Amostra de gasolina C especificada (fornecida por RAÍZEN Combustíveis S.A.), com TEAC determinado pelo teste da proveta e por CG, foi adulterada controladamente com possíveis interferentes e contaminantes: aguarrás, metanol, isopropanol, acetona, tolueno e xilenos. As adulterações variaram entre 1,7 a 66,7% (v/v) do adulterante. Após a adulteração, o TEAC foi determinado pelo “teste da proveta” (em quadriplicada) e, em parte das amostras, por CG. Os

resultados foram comparados com TEAC teórico. Em parte destas amostras, também foi determinado, por CG, o resíduo de etanol presente na fase orgânica pós-extração.

## 2.2 Determinação dos teores de etanol anidro e metanol em gasolina por cromatografia a gás

Para determinar os teores de etanol anidro em gasolina foi utilizado a cromatografia a gás (CG), com cromatógrafo Agilent 7890A, detector FID, amostrador automático Agilent 7693 e coluna cromatográfica Poraplot Q 12,5 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e fase de 10  $\mu\text{m}$ . As condições cromatográficas foram as seguintes: gás de arraste hélio, com vazão de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; temperatura do injetor 250°C, com divisor de fluxo (1:50); programação de temperatura do forno: inicial a 35 °C permanecendo por 2 min, depois com taxa de aquecimento de 35  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 155 °C onde permaneceu por 1 min e por fim, taxa de aquecimento de 100  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 250 °C, permanecendo por 5 min. A temperatura do detector foi 280 °C, utilizando hidrogênio com vazão de 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ar sintético com vazão de 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e nitrogênio (*mack-up*) com vazão de 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para quantificação do etanol foi usada padronização externa.

## 3.0 Resultados e Discussão

### 3.1 Avaliação do resíduo de etanol presente na gasolina após a extração do método da norma ABNT NBR 13992

A extração líquido-líquido – ELL é um método de separação, onde parte de um soluto é transferido do solvente original para um solvente extrator, originando duas fases distintas e pouco miscíveis. A razão entre a concentração entre as fases é chamada de coeficiente de distribuição (KD) do sistema. Assim, KD é uma constante físico-química influenciada por parâmetros como as solubilidades do soluto em cada uma das fases, temperatura e pressão. A concentração de espécies químicas presentes na operação não influencia no KD; contudo, as quantidades de soluto nas fases sofrem variações para manter o KD constante (RABELO 1995; CESAR, 2000).

Como se pode observar na Tabela 1, a seguir, o TEAC residual presente na gasolina após a extração (refinado) aumenta em função da concentração etanol anidro na amostra original. Esta observação é condizente com a teoria descrita acima. Observou-se que a razão entre concentração inicial de etanol na gasolina tipo C e o resíduo é praticamente constante.

Deste modo, quanto menor o TEAC na amostra de gasolina testada, maior a interferência na exatidão do etanol residual. Por exemplo: para uma amostra de gasolina tipo C contendo TEAC igual a 20% (v/v), restará 0,37% (v/v) de etanol no refinado, de aproximadamente 40 mL de gasolina, que equivale a aproximadamente 0,14 mL; ou seja, apenas 0,14 mL de etanol não serão transferidos para

fase aquosa e deixarão de ser computados na leitura final da proveta. Já numa amostra de TEAC igual a 60% (v/v), restará 1,33% (v/v) de etanol no refinado, de aproximadamente 20 mL de gasolina, gerando impacto negativo na leitura final da proveta de aproximadamente 0,27 mL. Deste modo, em situações onde o resíduo de etanol for alto, a leitura da fase aquosa tenderá a ser menor que o esperado, necessitando do acréscimo +1 na equação empregada na NBR 13992.

Tabela 1. Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C antes e após a extração determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

Amostra	TEAC teórico	“Teste da proveta”					Média	CG antes da extração. (1)	CG após extração (2)	Relação (1)/(2)
		n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>					
1	5,0	6	6	7	7	6,5	4,9	0,11	0,02231	
2	10,0	10	11	11	12	11,0	10,2	0,20	0,01957	
3	20,0	21	21	21	22	21,3	20,4	0,37	0,01860	
4	30,0	31	31	31	33	31,5	30,4	0,57	0,01857	
5	46,9	46	47	47	48	47,5	47,1	0,99	0,02105	
6	60,0	59	59	60	61	59,8	60,6	1,33	0,02186	
7	76,7	76	76	77	77	76,5	76,4	1,63	0,02132	

Em toda a faixa estudada, os resultados cromatográficos encontraram-se em concordância com os valores teóricos; todavia, os resultados obtidos no “teste da proveta” foram similares aos teóricos e aos de CG apenas na faixa de entre 47 e 77 % (v/v).

Na faixa igual ou abaixo de 30% (v/v), os valores de TEAC obtidos pelo procedimento descrito na norma ABNT NBR 13992 foram, de modo geral, um ponto percentual acima valores teóricos e de CG. Este fato pode estar relacionado com as baixas quantidades de etanol presente na gasolina pós-extração nesta faixa. Estes dados podem indicar erro sistemático no “teste da proveta”, quando o TEAC for igual ou menor que 30% (v/v), que poderia ser corrigido pela retirada do acréscimo +1 da equação.

Outro fator que deve ser estudado, e que pode impactar no emprego acréscimo +1 da equação, é a contração volumétrica do sistema etanol/água/NaCl.

### 3.2 Influência de contaminantes oxigenados nos resultados obtidos com a aplicação do método da norma ABNT NBR 13992

As Tabelas 2, 3 e 4 resumem a influência que as contaminações com metanol, isopropanol e acetona provocam no método descrito na norma NBR 13992. Conforme demonstrado na Tabela 2, o metanol é totalmente extraído pela solução aquosa de NaCl 10% (m/v), sendo computado integralmente como EAC, conforme descreve a norma. Os resultados de teor de etanol presente na gasolina pós-extração diminuem com o decréscimo do TEAC teórico, conforme esperado.

Tabela 2: Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com metanol determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Metanol, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
% v/v teórico etanol + metanol	27,0	28,3	29,4	34,3	46,5	61,1	75,5
Média TEAC proveta	28	29	30	35	47	62	75
TEAC CG antes extração	27,2	-----	25,2	-----	18,8	-----	8,7
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,37	-----	0,31	-----	0,15

As amostras contaminadas com o isopropanol, cujo resultados são demonstrados na tabela 3, possuem comportamento similar ao metanol, quando presente em concentrações menores ou iguais a 10% (v/v) nas amostras de gasolina tipo C. Contudo, este adulterante é extraído parcialmente pela solução salina quando sua concentração original é igual ou maior que 27% (v/v). Desta forma, apenas uma parte do isopropanol é computada como EAC no método descrito pela norma ABNT NBR 13992, o que contraria ao descrito nesta norma. Apesar das moléculas de isopropanol possuir a capacidade de realizar pontes de hidrogênio intermoleculares com a água, sua cadeia carbônica é maior que as de metanol e etanol, o que aumenta sua solubilidade em hidrocarbonetos (MORRISON e BOYD, 1996). Desta forma, quando presente em concentrações elevadas em amostras de gasolinas C, altos percentuais de deste álcool ficam miscibilizados no refinado, não sendo contabilizado como EAC no “teste da proveta”.

Tabela 3: Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com isopropanol determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Isopropanol, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
% v/v teórico etanol + isopropanol	27,0	28,3	29,4	34,3	46,5	61,1	75,5
Média TEAC proveta	28	30	30	34	42	49	58
TEAC CG antes extração	27,2	-----	24,9	-----	18,6	-----	8,6
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,36	-----	0,29	-----	0,19

A acetona possui o grupo carbonila em sua estrutura molecular, o que lhe confere capacidade de realizar pontes de hidrogênio com moléculas de água. Contudo, sua menor polaridade aufere alta solubilidade em hidrocarbonetos (MORRISON e BOYD, 1996). Conforme se pode observar na Tabela 4, quando esta substância está contida em amostras de gasolina tipo C, com teores igual ou maior que 10% (v/v), a mesma é parcialmente extraída pela solução aquosa e computada como EAC. Em quantidades inferiores, a acetona é integralmente extraída e calculada como EAC. Em relação ao equilíbrio da pós-extração, formado por gasolina/etanol/água/NaCl, a acetona causa influência, aumentando o teor de etanol no refinado, o que também impacta negativamente no TEAC determinado no “teste da proveta”.

**Tabela 4:** Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com acetona determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Acetona, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
% v/v teórico etanol + acetona	27,0	28,3	29,4	34,3	46,5	61,1	75,5
Média TEAC proveta	28	29	30	32	44	57	71
TEAC CG antes extração	27,2	-----	24,9	-----	18,9	-----	9,2
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,42	-----	0,61	-----	0,50

### 3.3 Influencia de interferentes não oxigenados do método da norma ABNT NBR 13992

Os solventes não oxigenados, conforme será demonstrado, interferem de maneira menos intensa no “teste da proveta”. Em relação ao aguarrás, produto formado por hidrocarbonetos alifáticos, os resultados de TEAC obtidos no “teste da proveta” apresentam tendência de resultados com +1% (v/v), quando comparados aos valores teórico de EAC (confirmados por CG). Na Tabela 5, são exibidos os resultados das amostras adulteradas com aguarrás.

**Tabela 5:** Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com aguarrás determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Aguarrás, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
Média TEAC proveta	28	27	27	25	21	16	10
TEAC CG antes extração	27,2	-----	25,7	-----	19,7	-----	9,2
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,42	-----	0,31	-----	0,15

Os resultados do TEAC para amostras adulteradas com tolueno e xileno, hidrocarbonetos aromáticos, são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 6 e 7. Pode-se notar concordância entre os valores teóricos de EAC e os encontrados no “teste da proveta”, além do acréscimo da quantidade de etanol presente na gasolina refinada.

**Tabela 6:** Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com tolueno determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Tolueno, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
Média TEAC proveta	28	27	26	24	19	14	9
TEAC CG antes extração	27,2	-----	26,4	-----	19,9	-----	8,6
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,48	-----	0,51	-----	0,40

Estes dados indicam que o aumento do teor de aromáticos presente em amostras de gasolina C influenciam no equilíbrio gasolina/etanol/água/NaCl, formado após a extração, aumentando a quantidade de EAC não extraído e não computado no “teste da proveta”. Esta constatação pode

influenciar diretamente na exatidão do TEAC encontrado na norma NBR ABNT 13992, sendo necessário o acréscimo +1 da equação.

**Tabela 7:** Resultados de teor de etanol anidro combustível (TEAC) em amostras de gasolina tipo C contaminadas com xilenos determinados pelo “teste da proveta” e cromatografia à gás (CG).

	Xilenos, % (v/v)						
	0,0	1,7	3,3	10,0	26,7	46,7	66,7
% v/v teórico etanol	27,0	26,6	26,1	24,3	19,8	14,4	8,8
Média TEAC proveta	28	27	26	25	20	14	9
TEAC CG antes extração	27,2	-----	26,4	-----	19,9	14,1	8,6
TEAC CG após extração	0,41	-----	0,45	-----	0,53	0,44	0,38

#### 4.0 Conclusões

O estudo permitiu verificar que o emprego do acréscimo +1 na equação da metodologia descrita na norma ABNT NBR 13992 não é uniforme, e seu uso não é indicado para todas as amostras de gasolinas tipo C. Amostras que apresentaram resíduo de etanol baixo na gasolina pós-extração, como as de TEAC iguais ou inferiores a 30% (v/v) ou com níveis de aromáticos baixos, podem dispensar o uso do acréscimo +1. Neste caso, o uso do acréscimo +1 que pode acarretar erro sistemático de +1.

Os valores obtidos indicam que, dentre os álcoois testados como adulterantes, apenas o metanol, quando presente em amostras de gasolina tipo C, é totalmente computado como EAC durante o uso da metodologia descrita na norma ABNT NBR 13992. O isopropanol é integralmente contabilizado como EAC apenas quando está presente em concentrações menores ou iguais a 10% (v/v). Deste modo, infere-se que outros alcoóis, que possuem cadeia carbônica com 3 ou mais átomos de carbono e, portanto, possuem menor polaridade que metanol e etanol, são parcialmente extraídos pela solução salina e, conseqüentemente, parcialmente totalizados como EAC. Verificou-se também que outros contaminantes oxigenados e polares, como a acetona, quando presentes em amostras de gasolina C, podem interferir no ‘teste da proveta’, sendo contabilizado parcialmente como EAC.

Objetivando compreender a necessidade de utilização do acréscimo +1 e conseqüente modelo matemático do ensaio, estudos estão sendo conduzidos por este grupo para obtenção de dados sobre a contração volumétrica do sistema etanol/água/NaCl e a influência do teor de aromáticos no resíduo de etanol na gasolina pós-extração.

## 5.0 Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBAHIA S.A. e a RAÍZEN Combustíveis S.A. pelo fornecimento dos combustíveis usados no estudo. Os autores agradecem também ao CNPq e FAPESB.

## Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **13992 (2015) Gasolina automotiva: Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)**, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 09/2007**, Brasil, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 40/2013**, Brasil, 2013.

CESAR, A. C. W. Otimização dos parâmetros de extração líquido- líquido em duas fases aquosas na recuperação da bromelina presente no abacaxi. 2000. 67 f. Trabalho de conclusão de curso (Dissertação) – Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Portaria INMETRO nº 528/2014**. Brasil, 2014.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria MAPA nº 75/2015**, Brasil, 2015.

MORRISON, R. e BOYD, R. **Química Orgânica**. 13ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

RABELO, A. P. B. Estudo da eficiência de separação numa coluna de extração líquido-líquido mecanicamente agitada por palhetas rotativas. 1995. 165 f. Trabalho de conclusão de curso (Dissertação) – Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1995.