



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



HELDER GIUSEPPE CASULO DE ARAÚJO

**ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE A QUALIDADE DA GASOLINA  
COMERCIALIZADA NO ESTADO DA PARAÍBA COM O USO DA  
NORMA ABNT 13992:2008 E DO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Campina Grande - PB

2013

HELDER GIUSEPPE CASULO DE ARAÚJO

**ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE A QUALIDADE DA GASOLINA  
COMERCIALIZADA NO ESTADO DA PARAÍBA COM O USO DA  
NORMA ABNT 13992:2008 E DO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo**

Campina Grande - PB  
2013

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
3425	26.08.2014
Doação	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663e

Araújo, Helder Giuseppe Casulo de.

Estudo experimental sobre a qualidade da gasolina comercializada no estado da Paraíba com o uso da norma ABNT 13992:2008 e do planejamento fatorial / Helder Giuseppe Casulo de Araújo. -- 2013.

91 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo".

Referências.

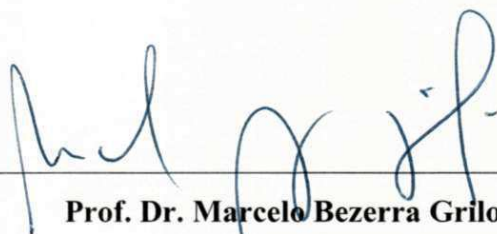
1. Gasolina. 2. Qualidade de Gasolina. 3. Planejamento Fatorial. I. Grilo, Marcelo Bezerra. II. Título.

CDU 665.73(813.3)(043)

**ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE A QUALIDADE DA GASOLINA  
COMERCIALIZADA NO ESTADO DA PARAÍBA COM O USO DA  
NORMA ABNT 13992:2008 E DO PLANEJAMENTO FATORIAL**

HELDER GIUSEPPE CASULO DE ARAÚJO

Dissertação apresentada em 30/08/2013 à  
banca examinadora constituída dos  
seguintes membros.



---

**Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo**  
Orientador – UFCG/CCT/PPGEM/UAEM



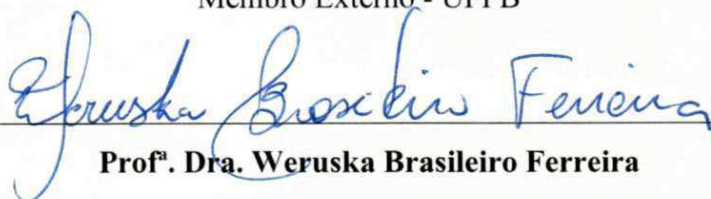
---

**Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima**  
Membro Interno – UFCG/CCT/PPGEM/UAEM



---

**Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva**  
Membro Externo - UFPB



---

**Prof.ª Dra. Weruska Brasileiro Ferreira**  
Membro Externo - UEPB

Campina Grande - PB  
2013

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Diógenes Lima de Araújo (*in memoriam*) e minha mãe, Aline Casulo de Araújo, pais dedicados e sempre presentes. Exemplos de simplicidade, honestidade, bondade, ternura e de muita fé. Pilares fortes de ensinamentos ao aprendizado da importância base família e pessoal. Assimilei ao longo da minha vida os ensinamentos agregados à minha formação de homem e profissional, pelo qual muito me orgulho. Obrigado!

Ao irmão querido, Dr. Elias Barbosa de Araújo Neto (*in memoriam*), exemplo de força, fé e perseverança, que brinda ao céu com sua simplicidade e generosidade.

Aos demais irmãos, esposa e filhos, extensivo a toda minha família, por excelência nos princípios disseminados de ensinamentos fundamentados, primeiramente, na humildade, irmandade, amizade, prosperidade e felicidade, e de forma sempre simplória e sutil.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que propiciou a benção dada a saúde para mim e família, permitindo-me, a paz e a serenidade para a realização deste trabalho de mestrado.

Aos professores Dr. Marcelo Bezerra Grilo, da UFCG, e Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, da UFPB. Excelências em orientações e apoio nos momentos difíceis. Primados na qualidade e objetividade da pesquisa.

Agradecimento especial ao professor Dr. Yoge Jerônimo Ramos da Costa, pelo apoio e motivação, sempre presente no incentivo acadêmico e profissional.

Ao LACOM-UFPB, em João Pessoa, pela colaboração na realização de parte dos ensaios, em especial, ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

Ao Laboratório de Química Analítica, da UFPE, em Recife, em especial ao Prof. Dr. Ricardo Oliveira Silva, pelo apoio para realização de parte dos ensaios da pesquisa. Além da motivação e incentivo para continuar avançando com o desenvolvimento de novas pesquisas.

A Professora Dra. Helvia Waleska Casulo de Araújo, Coordenadora do Laboratório de Química Analítica, da UEPB, em Campina Grande, pelo apoio em promover o intercâmbio com o Laboratório de Química Analítica da UFPE em Recife.

Aos programas PPGEM/CCT/UFCG, pela oportunidade de realizar esse trabalho e ao REUNI pelo fomento desta pesquisa.

Aos amigos e pesquisadores da UFCG.

## RESUMO

A qualidade da gasolina no Brasil é definida por um conjunto de características físico-químicas, especificadas nas resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O objetivo deste estudo é construir uma avaliação sobre a qualidade da gasolina comercializada no estado da Paraíba (PB). O universo pesquisado consistiu em coletar gasolina nos postos de comercialização de combustível na cidade de Campina Grande (CGA) e na rodovia federal BR 230 na Paraíba, entre as cidades de Cabedelo a Cajazeiras. Foram pesquisados quarenta e oito (48) postos em CGA e 71 na BR 230 PB, no espaço amostral de trezentas e sessenta e nove (369) amostras. Para coletar e analisar as amostras utilizou-se o planejamento experimental fatorial, com a inserção de variáveis de controle específicas. As variáveis independentes utilizadas foram quatro (04): distância (Cabedelo/CGA e CGA/Cajazeiras), localidade (centro e periferia) do posto de comercialização, tipo de gasolina comercializada (comum e aditivada) e estação do ano em que ocorreu o abastecimento (verão e inverno). Para executar o teste na amostra, informando se ela é conforme (C) ou não conforme (NC), utilizou-se dos procedimentos indicados pela norma brasileira (NBR) da ABNT 13992:2008. A qualidade da gasolina foi investigada em relação a três propriedades: percentual volumétrico de etanol misturado à gasolina; valor da massa específica da gasolina, e seu aspecto visual, cor e presença de sólidos. Todos os testes foram realizados no Laboratório de Energia e Máquinas Térmicas (LEMT), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), entre 2010 e 2012. Os resultados obtidos mostram que, para CGA, as variáveis pesquisadas não têm influência significativa sobre a qualidade da gasolina. Com relação à qualidade da gasolina na rodovia BR 230 Paraíba, foram constatadas não conformidades (NC) para os resultados da massa específica (ME). O resultado obtido mostra que a variável independente “distância” foi estatisticamente significativa com o grau de confiança de 95%, com uma regressão ( $R^2$ ) de 88%; assim, é possível concluir que a probabilidade de ocorrência de não conformidade para massa específica é maior quanto maior for à distância do posto em relação ao marco zero em Cabedelo. Os resultados obtidos nesta pesquisa foram comparados com os da base de dados da ANP para o Brasil e para o estado da Paraíba e se mostraram compatíveis com eles.

**Palavras-chave:** Gasolina. Qualidade da gasolina. Planejamento fatorial.

## ABSTRACT

The quality of gasoline in Brazil is defined by a set of physical and chemical characteristics, specified in the standards of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The aim of this study is to construct an evaluation of the quality of gasoline sold in the state of Paraíba (PB). The universe researched consisted of collecting gasoline stations in marketing fuel in the city of Campina Grande (CGA) and the federal highway BR 230 in PB, between the cities of Cabedelo and Cajazeiras. Forty-eight (48) gasoline stations were researched in CGA and seventy-one (71) on BR 230 PB, in the sample space of three hundred and sixty-nine (369). To collect and analyze the samples we used the factorial experimental planning, with the inclusion of specific control variables. The independent variables were four (04) : distance (Cabedelo/CGA and CGA/Cajazeiras), locality (center and periphery) of the gasoline station, type of gasoline sold (unleaded and leaded), and the season in which the supply occurred (summer and winter). To run the sample test, in order to state whether it is in compliance (C) or non-compliance (NC), we used the procedures described by the Brazilian Standard (NBR) of ABNT 13992:2008. The quality of gasoline was investigated for three properties: volumetric percentage of ethanol mixed with gasoline, the values of the density of gasoline, and its visual appearance, color and presence of solids. All tests were performed at the Energy and Thermal Machines Laboratory (ETML), Federal University of Campina Grande (UFCG) between 2010 and 2012. The results show that for CGA, all variables have no significant influence on the quality of gasoline. With regard to the quality of gasoline in highway BR 230 PB, we found non-compliance (NC) on the results of the specific mass (ME). The result shows that the independent variable distance was statistically significant at the level of 95% with regression coefficient ( $R^2$ ) 88%, resulting, in a mathematical model expressed. Thus, it is possible to conclude that the likelihood of non-compliance for specific mass increases the greater the distance from the position in relation to the zero mark in Cabedelo. The results obtained in this study were compared with the database in Brazil's and Paraíba's ANP and proved compatible with it.

**Keywords:** Gasoline. Gasoline Quality. Factorial Planning.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 01.</b>	Evolução anual do índice de não conformidade da gasolina brasileira. ....	20
<b>Figura 02.</b>	Evolução de comercialização da gasolina automotiva brasileira de 2008 a 2012.....	26
<b>Figura 03.</b>	Mapa das entidades de fiscalização nos postos revendedores do Brasil.....	33
<b>Figura 04.</b>	Placa indicativa do km 0 da rodovia BR 230 na cidade de Cabedelo PB.....	42
<b>Figura 05.</b>	Localização dos postos CGA.....	43
<b>Figura 06.</b>	Localização dos postos na rodovia BR 230 PB.....	43
<b>Figura 07.</b>	Fotos do LEMT UFCG.....	45
<b>Figura 08.</b>	Coletas das amostras testemunhos da gasolina imersas em gelo.....	47
<b>Figura 09.</b>	Solução água destilada e sal (PA).....	47
<b>Figura 10.</b>	Amostras para ensaios.....	48
<b>Figura 11.</b>	Materiais e equipamentos utilizados nos ensaios experimentais.....	49
<b>Figura 12.</b>	Análise do aspecto visual da cor e aparência de duas amostras de gasolina tipo C.....	50
<b>Figura 13.</b>	Amostra da gasolina sem impureza (a) e com impureza (b).....	51
<b>Figura 14.</b>	Medidor de massa específica de graduação 0,700 a 0,800 g/mL.....	52
<b>Figura 15.</b>	Determinação da massa específica em uma amostra no LEMT.....	52
<b>Figura 16.</b>	Agitação da mistura de gasolina e solução aquosa.....	54
<b>Figura 17.</b>	Proveta em repouso para efetuar a leitura do teor de AEAC na gasolina.....	54
<b>Figura 18.</b>	Teste de teor de AEAC realizado no LEMT.....	55
<b>Figura 19.</b>	Técnica de visualização de leitura em teste de proveta.....	56
<b>Figura 20.</b>	Ilustração da fórmula de cálculo do teor de AEAC na gasolina.....	56
<b>Figura 21.</b>	Diagrama de Pareto para ME na gasolina de CGA.....	63
<b>Figura 22.</b>	Diagrama de Pareto para % de etanol na gasolina de CGA.....	65

<b>Figura 23.</b> Superfície de resposta para % etanol de CGA. ....	67
<b>Figura 24.</b> Diagrama de Pareto para ME na gasolina da Rod. Federal BR 230 PB .....	69
<b>Figura 25.</b> Superfície de resposta para ME da Rod. Federal BR 230.....	70
<b>Figura 26.</b> Diagrama de Pareto para % etanol na gasolina da Rod. Federal BR 230 PB.	72
<b>Figura 27.</b> Resultados anuais de não conformidade da gasolina brasileira .....	75
<b>Figura 28.</b> Resultados anuais de não conformidade da gasolina no estado da PB .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01.</b>	Tipos de gasolina comercializada pela Petrobrás distribuidora.....	29
<b>Tabela 02.</b>	Aditivos e função dos constituintes da gasolina Petrobrás.....	30
<b>Tabela 03.</b>	Análise de variância pelo método empírico da regressão linear.....	39
<b>Tabela 04.</b>	Adaptado do BMMCLA/PB para regiões da pesquisa R <sub>2</sub> ,R <sub>4</sub> e R <sub>5</sub> .....	43
<b>Tabela 05.</b>	Portarias do MAPA (BR) para % AEAC da gasolina para pesquisa em CGA e rodovia na PB.....	45
<b>Tabela 06.</b>	Parâmetro de leitura indicam relação entre massa específica da gasolina e a temperatura de referência.....	53
<b>Tabela 07.</b>	Programação das variáveis de entrada e respostas para amostras de CGA.....	57
<b>Tabela 08.</b>	Matriz de planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . 3 réplicas de 24 experimentos para CGA.....	58
<b>Tabela 09.</b>	Programação das variáveis de entrada nas amostras da Rodovia Federal BR 230 PB.....	59
<b>Tabela 10.</b>	Matriz de planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . 3 réplicas de 12 experimentos para Rodovia Federal BR 230 PB.....	59
<b>Tabela 11.</b>	Resultados dos experimentos da matriz de planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . 3 repetições das amostras de gasolina de CGA.....	62
<b>Tabela 12.</b>	Análise de variância (ANOVA) para os valores ME de CGA.....	63
<b>Tabela 13.</b>	Análise de variância (ANOVA) para os valores % etanol de CGA.....	66
<b>Tabela 14.</b>	Resultados dos experimentos da matriz de planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> . 3 réplicas da gasolina da Rodovia Federal BR 230 PB.....	68
<b>Tabela 15.</b>	Análise de variância (ANOVA) para os valores ME da Rodovia Federal BR 230 PB PB.....	70
<b>Tabela 16.</b>	Análise de variância (ANOVA) para os valores % etanol da Rodovia Federal da Paraíba BR 230 PB.....	73

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>AEAC</b>	Álcool Etílico Anidro Combustível
<b>AEHC</b>	Álcool Etílico Hidratado Combustível
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
<b>API</b>	<i>American Petroleum Institute</i>
<b>BMMCLA</b>	Boletim Mensal de Monitoramento de Combustíveis Líquidos Automotivos
<b>BEN</b>	Balanço Energético Nacional
<b>BMQCLA</b>	Boletim Mensal de Qualidade de Combustíveis Líquidos Automotivos
<b>C</b>	Conforme
<b>CCT</b>	Centro de Ciências e Tecnologia
<b>CGA</b>	Cidade de Campina Grande
<b>CIDE</b>	Contribuições de Intervenção no Domínio Econômico
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Carbono
<b>COFINS</b>	Contribuição Social para Financiamento da Seguridade Social
<b>DOU</b>	Diário Oficial da União
<b>EPI</b>	Equipamento de Proteção Individual
<b>EAC</b>	Etanol Anidro Combustível
<b>EHC</b>	Etanol Hidratado Combustível
<b>FIFO</b>	<i>First Into First Order</i>
<b>GNV</b>	Gás Natural Veicular

<b>HC</b>	Hidrocarbonetos
<b>IAD</b>	Índice Antidetonante
<b>LACOM</b>	Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB
<b>LAQ</b>	Laboratório de Análise Química da UFPE
<b>LEMT</b>	Laboratório Experimental de Máquinas Térmicas da UFCG
<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MB</b>	Método Brasileiro
<b>MTBE</b>	Éter Metil Terc Butílico (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O)
<b>MCI</b>	Motores de Combustão Interna
<b>MON</b>	<i>Motor Octane Number</i>
<b>N</b>	Amostra Individual
<b>NaCL</b>	Cloreto de Sódio
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>NC</b>	Não Conforme
<b>NT</b>	Amostra Populacional
<b>PA</b>	Para Análise
<b>PEBD</b>	Polietileno de Baixa Densidade
<b>PIS</b>	Plano de Integridade Social
<b>PMC</b>	Programa de Monitoramento de Combustíveis
<b>PMQA</b>	Programa de Monitoramento da Qualidade de Aditivos
<b>PMQC</b>	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
<b>PMQL</b>	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis Líquido
<b>PROALCOOL</b>	Programa Nacional do Alcool
<b>PPGEM</b>	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

<b>PPM</b>	Parte por Milhão
<b>REUNI</b>	Programa de Apoio a Reestruturação e Expansão das Universidades Federais
<b>RF</b>	Rádio Frequência
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética
<b>RON</b>	<i>Research Octane Number</i>
<b>SBQ</b>	Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade do Produto
<b>UAEM</b>	Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
<b>UEPB</b>	Universidade Estadual da Paraíba
<b>UFCG</b>	Universidade Federal de Campina Grande
<b>UFPB</b>	Universidade Federal da Paraíba
<b>UFPE</b>	Universidade Federal de Pernambuco

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO I

1	INTRODUÇÃO .....	18
1.1	Objetivos .....	22
1.1.1	Geral .....	22
1.1.2	Específicos .....	22

### CAPÍTULO II

2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1	Gasolina .....	24
2.1.1	A estrutura molecular da gasolina .....	27
2.1.2	Especificação técnica para gasolina brasileira.....	27
2.2	Qualidade da gasolina brasileira.....	31
2.2.1	Resolução da ANP N° 2011 Art. 1° .....	33
2.2.2	Métodos de análise dos constituintes da gasolina.....	34
2.2.2.1	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) .....	34
2.2.2.2	Espectrometria de massa.....	35
2.2.2.3	Espectroscopia de infravermelho.....	35
2.2.2.4	Cromatografia gasosa .....	35
2.2.2.5	Outros métodos de análise da qualidade da gasolina.....	35

2.3	Planejamento experimental fatorial .....	36
2.3.1	Conceitos gerais de experimentação.....	36
2.3.2	Análise de variância pelo método empírico de regressão linear dos dados .....	38
2.3.3	Definição dos principais parâmetros da análise de variância (ANOVA).....	39
2.3.4	Metodologia de superfície de resposta.....	40

### **CAPÍTULO III**

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	Caracterização experimental da pesquisa .....	46
3.1.1	Etapas iniciais de ensaio de laboratório (Teste de proveta) .....	47
3.1.2	Análises das amostras de gasolina .....	48
3.1.3	Materiais e equipamentos utilizados para os ensaios no LEMT UFCG.....	48
3.2	Metodologia dos ensaios experimentais .....	50
3.2.1	Aspecto visual da cor e aparência da amostra no laboratório.....	50
3.2.2	Avaliação de impurezas ou água na gasolina .....	50
3.2.3	Determinação da massa específica (ME) da amostra .....	51
3.2.4	Etapas técnicas para determinação do % de AEAC segundo a ABNT 13992:2008 .....	53
3.2.5	Leitura dos dados da ME .....	56



3.3	Metodologia experimental por planejamento fatorial matriz $2^k$ .....	57
-----	---	----

## **CAPÍTULO IV**

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
4.1	Estudo das amostras da cidade de CGA .....	61
4.1.1	Avaliação da influência das variáveis localidade, estação e tipo de gasolina sobre as respostas para massa específica e % de etanol .....	61
4.1.2	Matriz com resultados do planejamento fatorial $2^3$ de CGA. ....	61
4.1.3	Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para ME de CGA.....	62
4.1.4	Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes da ME de CGA.....	63
4.1.5	Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para % etanol em CGA.....	64
4.1.6	Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes do % etanol em CGA..	65
4.2	Estudo das amostras da Rodovia Federal BR 230 PB. ....	67
4.2.1	Avaliação da influência das variáveis distância e tipo de gasolina sobre as respostas para massa específica e % de etanol na gasolina. ....	67
4.2.2	Matriz com resultados do planejamento fatorial $2^2$ Rodovia Federal BR 230 PB .....	68
4.2.3	Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para ME da Rodovia Federal BR 230 PB .....	68
4.2.4	Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes da ME da Rodovia Federal BR 230 PB .....	69

4.2.5	Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para % etanol da Rodovia Federal BR 230 PB .....	71
4.2.6	Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes do % etanol da Rodovia Federal BR 230 PB.....	72
4.3	Considerações finais .....	73

## **CAPÍTULO V**

5	CONCLUSÕES .....	78
5.1	Sugestões para pesquisas futuras .....	79

	REFERÊNCIAS .....	81
--	-------------------	----

### Anexos

	ANEXO A .....	84
--	---------------	----

	ANEXO B.....	86
--	--------------	----

	ANEXO C.....	87
--	--------------	----

	ANEXO D .....	88
--	---------------	----

### Apêndices

	APÊNDICE 1.....	90
--	-----------------	----

	APÊNDICE 2.....	91
--	-----------------	----

---

**Capítulo I**

**Introdução**

---

## 1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil avançou de modo significativo a partir da promulgação da Lei do Petróleo (Lei n 9.478 de 06/08/1997) e, a partir dela, com a criação da Agência Nacional do Petróleo, atualmente Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Este trabalho representa mais uma contribuição para fomentar no Brasil e, particularmente, no estado da Paraíba, uma cultura de qualidade em relação aos combustíveis que são comercializados, sendo também um vetor para a formação de recursos humanos altamente qualificados na área de combustíveis.

A energia é um elemento vital da economia mundial. A matriz energética brasileira comparada com a de outros países é altamente privilegiada. Dados do Balanço Energético Nacional (BEN) mostram que o Brasil, em 2012, apresentou uma utilização de fontes renováveis de energia de 44,1% contra 55,9% de fontes derivadas de energia fóssil, enquanto no panorama internacional, a matriz energética mundial no mesmo ano foi de utilização de apenas 13,1% de fontes renováveis e, portanto, de 86,9% de fontes de energia de origem fóssil. Nesses dados, é importante observar que, no caso brasileiro, 9,1% do consumo total de energia primária utilizou, como energético, a gasolina para mover a frota veicular nacional que cresce atualmente com a inserção no mercado com cerca de 11.000 novos veículos por dia (Duailibe, 2012).

A gasolina, um dos principais derivados do petróleo, é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais “leves” do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, nitrogênio e metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva brasileira varia de 30 a 220°C (Duailibe, 2012).

Misturas de etanol na gasolina são cada vez mais utilizados como combustível para veículos em todo o mundo. No Brasil, essa mistura é usada desde a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), em 1975. Este programa de combustíveis brasileiros teve, basicamente, a intenção de aumentar a produção de etanol para fins carburantes, em face da crescente elevação dos preços do petróleo no mercado

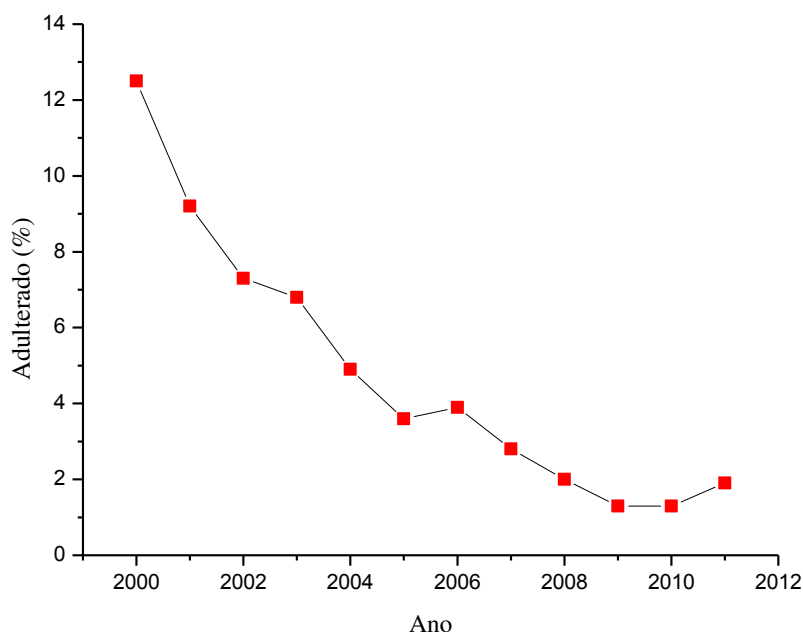
internacional, como resultado do primeiro e segundo choques do petróleo, respectivamente, nos anos de 1973 e 1979. Atualmente, no Brasil, são produzidos 8 milhões de m<sup>3</sup> de etanol carburante por ano, o que representa a maior produção mundial. No Brasil, a proporção de etanol na gasolina automotiva variou de 15 a 26% ao longo dos últimos anos (Duailibe, 2012).

O etanol é um combustível que eleva a octanagem da gasolina, substituindo o aditivo à base de chumbo e o Métil Terc Butilico Éter (MTBE), como um intensificador de octanas na gasolina. A presença de pequenas quantidades de etanol na gasolina, melhora a forma como o combustível é queimado, ou seja, melhora a combustão que, agora, ocorre de forma mais completa, reduzindo as emissões de poluentes, principalmente o monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na descarga.

A qualidade dos combustíveis no Brasil é definida por um conjunto de características químicas e físico-químicas, especificadas nas resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Estas especificações estabelecem limites para cada característica, de modo a assegurar a qualidade de todo o combustível comercializado no país. Um combustível que não atenda aos requisitos mínimos especificados acarreta danos ao motor e a outros componentes do veículo, apresenta rendimento insatisfatório, perda de potência, aumento do consumo e prejuízos ao meio ambiente (Wiedmann, 2003).

Motivado pelo crescimento da frota automotiva nas cidades e rodovias brasileiras e pelo respectivo aumento no consumo da gasolina, faz-se necessário o controle de sua qualidade além de coibir a prática da adulteração. Nota-se que esta ação de fiscalização e a autofiscalização, esta última praticada entre os revendedores mediante a concorrência, vem apresentando resultados significativos. Percebe-se a redução no número de não conformidade (NC), como indicam os dados da ANP mostrados na Figura 01. No ano 2000, as não conformidades detectadas pela ANP para gasolina comercializada no Brasil foram de 12,5%, enquanto, no ano de 2011, elas foram reduzidas para 1,9% (ANP, 2013).

**Figura 01. Evolução anual do índice de não conformidade da gasolina brasileira.**



Fonte: Adaptado da ANP (2013).

O governo brasileiro incentiva os diversos órgãos e entidades organizadas da sociedade a desenvolverem atividades de conscientização e fiscalização sobre a qualidade dos combustíveis comercializados. As universidades e a comunidade científica também desenvolvem ações para atuar no sentido de pesquisar e promover ações direcionadas a incentivar a comercialização de combustíveis, dentro dos padrões recomendados (Duailibe, 2012).

É dentro desse contexto que este estudo se insere, visando a contribuir para construir uma avaliação sobre a gasolina comercializada no estado da Paraíba. O universo pesquisado consistiu em catalogar e promover a coleta de gasolina nos postos de comercialização de combustível na cidade de Campina Grande e na rodovia federal BR 230 PB, entre as cidades de Cabedelo e Cajazeiras. Esta escolha permitiu comparar a qualidade da gasolina comercializada numa cidade de porte médio com a gasolina comercializada ao longo da principal rodovia federal, que transpassa o estado da Paraíba no sentido (Leste x Oeste). Permitiu também investigar o mito corrente de que a gasolina comercializada nas rodovias tem qualidade inferior à comercializada nas cidades devido à não fidelidade da maior parte da clientela da estrada.

Para realizar a coleta e análise da gasolina testada no Laboratório Experimental de Máquinas Térmicas (LEMT), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), usou-se a técnica de planejamento experimental fatorial, com a inserção de variáveis de controle específicas. As variáveis independentes de amostras utilizadas no estudo foram quatro (04): distância (Cabedelo/CGA e CGA/Cajazeiras) e localidade (centro e periferia) do posto de comercialização, tipo de gasolina comercializada (comum e aditivada) e estação do ano (verão e inverno).

Para executar o teste nas amostras coletadas, que vão indicar a qualidade da gasolina comercializada informando se ela é conforme (C) ou não conforme (NC), utilizaram-se os procedimentos e recomendações indicados pela norma brasileira (NBR) da ABNT 13992:2008, conhecidos como teste de proveta. Esta norma apresenta os procedimentos e técnicas a serem adotadas para coleta, armazenagem e teste da gasolina. Neste trabalho, a qualidade da gasolina é investigada em relação a três propriedades: primeiro, percentual volumétrico de etanol misturado a gasolina (% de AEAC na gasolina); segundo, valor da massa específica da gasolina em uma dada temperatura; terceiro, observar o aspecto visual, a cor e a presença de sólidos na gasolina testada.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Geral

Realizar um estudo científico sobre a qualidade da gasolina comercializada no estado da Paraíba, avaliando o percentual de conformidade ou não conformidade presentes, usando como referência a norma brasileira da ABNT 13992:2008 e a técnica de planejamento experimental fatorial.

### 1.1.2 Específicos

- ✓ Avaliar tendências de adulterações na gasolina da PB pelo teor de AEAC e ME na gasolina automotiva em CGA, por estudo das variáveis: localidade (centro e periferia), estação (verão e inverno) e tipo de gasolina (comum e aditivada);
- ✓ Avaliar tendências de adulterações na gasolina da PB pelo teor de AEAC e ME na gasolina automotiva na rodovia federal BR 230 PB, por estudo das variáveis: distância (Cabedelo/CGA e CGA/Cajazeiras), e tipo de gasolina (comum e aditivada);
- ✓ Analisar, pelo modelo experimental fatorial matemático de regressão linear, as principais tendências de variáveis adulterantes na gasolina de CGA e rodovia federal BR 230 PB;
- ✓ Comparar resultados obtidos com a base estatística do Programa de Monitoramento de Combustíveis (PMC) da ANP;
- ✓ Responder ao mito segundo o qual a qualidade da gasolina em rodovia tem a tendência de ser mais adulterada do que a gasolina de uma cidade de porte médio a grande.



---

## **Capítulo II**

### **Fundamentação Teórica**

---

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, é apresentada a fundamentação teórica referente aos três objetos desta pesquisa: a gasolina, a sua qualidade, a coleta e a análise.

A primeira parte, a gasolina, é iniciada com a apresentação da evolução histórica deste combustível, hoje largamente utilizado em todo mundo. Segue um estudo mostrando quais são os tipos e as principais características da gasolina brasileira, como ela é obtida nas refinarias e qual a legislação que garante sua comercialização.

A segunda parte deste capítulo, qualidade da gasolina, mostrará que, para a gasolina brasileira atender ao padrão de qualidade, recomendado pela legislação em vigor, existem normas e procedimentos a serem seguidos. Quais são essas normas? Quais são os testes efetuados sobre as amostras coletadas? Quais os cuidados e procedimentos a serem observados durante a coleta, testes laboratoriais e análise das amostras? É nesse contexto que será apresentada a Norma Brasileira (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) 13992:2008.

A terceira parte da fundamentação teórica, a coleta e análise da gasolina, consta da apresentação do conceito de planejamento experimental fatorial, que é uma técnica utilizada para a análise estatística das amostras coletadas. O planejamento fatorial é uma ferramenta utilizada para orientar a coleta e análise de dados, quando o universo amostral é muito elevado ou apresenta apenas tendências estatísticas. Permite a redução estatística do universo pesquisado com elevado padrão de confiabilidade e permite a inserção de variáveis de entrada e saída, que contribuem para confrontar resultados em relação a fator ou fatores específicos que se deseja comparar.

### 2.1 Gasolina

A palavra gasolina surgiu em 1865. O nome original era “gasolene”, que deriva de “gás”, criado pelo belga Jan Van Helmont. De cada 100 barris de petróleo produzidos na época, 60 deles eram destinados para a fabricação do querosene, 11 barris para elaboração da gasolina utilizada como solvente de baixa qualidade e 29 barris para gasolina automotiva, sendo, às vezes, eliminados todos os 29 barris ou parte deles, por falta de consumo. Desta origem, até o início do século XX, a comercialização da gasolina se realizava em pequenos comércios atacadistas, envasados em barris com capacidade de 200 litros (Heywood, 1988).

Relatos históricos apontam que, antes de 1905, houve alguns problemas com a qualidade da gasolina, principalmente no período de temperatura mais alta (verão), embora as taxas de compressão dos motores fossem inferiores a 4/1, houve muitas quebras de motores e de seus componentes. A gasolina, como um combustível leve, altamente volátil e de fácil partida, mostrou-se com um bom desempenho no (inverno), quando ocorrem temperaturas mais baixas (Heywood, 1988).

O interesse pela gasolina, para atender à demanda comercializada entre 1907 e 1915, elevou a sua produção em cinco vezes neste período. A preocupação vigente já era obter um melhor rendimento a partir do petróleo bruto para atender ao mercado. Nesta época, William Burton (1865-1954) e seus sócios da *Standard Oil of Indiana* apresentam um trabalho acerca de um processo sobre “craqueamento térmico”, que foi desenvolvido para óleos pesados. O óleo era aquecido e submetido à alta pressão, decompondo-se em compostos mais voláteis e menos complexos (Heywood, 1988).

Na evolução do interesse pelo mundo deste combustível, no final de 1930 Eugene Houdry descobriu que vaporizando óleo e passando sobre um catalisador ativado a 450-480°C era convertido em gasolina de boa qualidade com rendimentos muito mais elevados do que era possível com o “craqueamento térmico”. Surgia o processo do “craqueamento catalítico”, que proporcionava alta octanagem a qualidade da gasolina (Heywood, 1988).

Em 1937, a produção da gasolina pelo processo de “craqueamento catalítico”, teve um crescimento ainda maior, com elevados investimentos no processo, motivado principalmente pelas demandas decorrentes da segunda guerra mundial (1939 – 1945). Investimentos que continuaram crescendo até 1949, surgindo a necessidade de reformas nas atuais plantas químicas e criação de novos processos de elaboração da gasolina (Heywood, 1988).

Desta evolução, criam-se novos processos de elaboração da gasolina, tais como, a polimerização e a alquilação. Com estes processos, torna-se possível a elaboração de gasolinas de alta octanagem, ensejando aplicações em motores de altas performances na indústria automobilística e na aviação (Heywood, 1988).

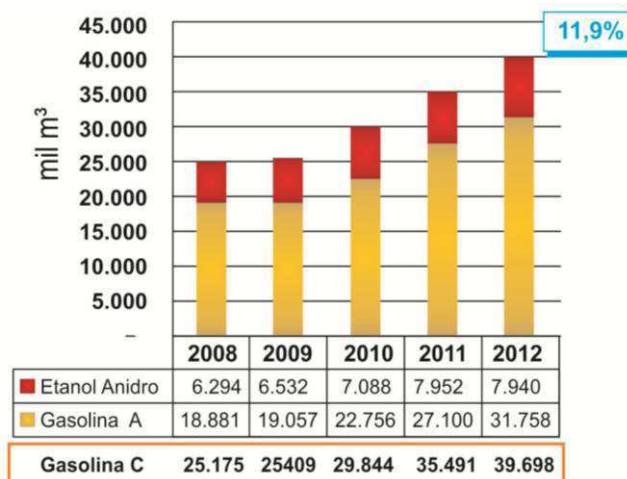
O registro do primeiro “posto de gasolina” no mundo é de 1907, instalado na cidade de St. Louis, nos Estados Unidos da América (EUA), com duas bombas em um plano elevado para facilitar o abastecimento por gravidade. No Brasil, o primeiro posto de comercialização de gasolina foi inaugurado em 1915, na cidade de Santos, estado de São Paulo (Duailibe, 2012).

Segundo dados da ANP (2013), em 31/12/2011, o Brasil operou com 39.027 postos de vendas de combustíveis. Sendo, na maior parte destes, a gasolina o combustível responsável pela maior demanda.

Por trás do enorme crescimento da comercialização da gasolina no Brasil, no ano de 2010, dois fatores merecem destaques. O primeiro é o expressivo aumento da venda de automóveis no Brasil, notadamente nos anos entre 2008 e 2009, e o segundo, foi a escalada dos preços do etanol. No ano de 2010, a comercialização de gasolina tipo C aumentou 17,5%, marcando o melhor desempenho da década. No total, foram vendidos 29,8 milhões de metros cúbicos no país; um aumento de 4,4 milhões de metros cúbicos em relação ao ano anterior. Para ter-se uma ideia do impacto das vendas ocorridas em 2010, o incremento do volume comercializado, apenas naquele ano, foi maior do que o de toda a evolução registrada entre 2000 e 2009. O bom desempenho pode ser mensurado também no incremento de 20,44% no faturamento com as vendas de gasolina, que totalizaram R\$ 76,6 bilhões (FECOMBUSTÍVEIS, 2011).

No ano de 2012, o crescimento ascendente do consumo aumentou em 11,9%. A evolução da comercialização da gasolina tipo C e seus respectivos componentes, o etanol anidro e a gasolina tipo A, no período entre os anos de 2008 e 2012, podem ser observados na Figura 02 (ANP, 2013).

**Figura 02. Evolução de comercialização da gasolina automotiva brasileira de 2008 a 2012.**



Fonte: ANP (2013).

### 2.1.1 A estrutura molecular da gasolina

Segundo Valle (2007), a gasolina obtida nas refinarias do Brasil, em geral, apresentam quatro classes de hidrocarbonetos presentes na sua constituição que dependem do tipo de petróleo originário, a seguir descritas:

- Parafínicos normais e ramificadas ( $C_nH_{2n+2}$ )

São hidrocarbonetos de cadeia aberta, formada por ligações simples entre carbonos ou constituída por n-parafinas, que normalmente possuem baixa octanagem.

- Olefínicos ( $C_nH_{2n}$ )

São hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono. Sendo alto o teor de olefinas, estas são responsáveis por instabilidade química da gasolina, com forte tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor, que gera polímeros, estes denominados do tipo (gomas) (Souza, 2004).

- Naftênicos ou cicloparafinas ( $C_nH_{2n}$ )

São hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica.

- Aromáticos

São hidrocarbonetos que possuem o anel benzênico em sua estrutura molecular. Esses compostos, quando presentes na gasolina, conferem uma boa resistência à detonação. Por outro lado, os aromáticos conferem a gasolina uma boa resistência de gerar mais fumaça e depósitos de carbono durante a queima no motor, comparativamente ao verificado para compostos saturados olefínicos.

Os principais processos aplicados na indústria petroquímica para a obtenção dessas gasolinas são: craqueamento térmico; reformação; alquilação e isomerização.

### 2.1.2 Especificação técnica para gasolina brasileira

A ANP, através da portaria número 309:2001, define e especifica dois tipos de gasolina brasileira: Gasolina tipo A e gasolina tipo C, a seguir descritas:

a) Gasolina tipo A.

Pode ser produzida no país, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso. Deve ser totalmente isenta de componentes oxigenados e deve atender a portaria nº 309:2001 e Regulamento Técnico (RT) nº 5/2001 da ANP.

b) Gasolina tipo C.

Constituída da gasolina A, adicionada de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico nº 5/2001 da ANP.





No Anexo A, é apresentada uma tabela adaptada com a especificação técnica, características, Métodos Brasileiros (MB) e Normas Técnicas Brasileiras (NBR ABNT/ASTM) da gasolina tipo C, segundo a portaria ANP nº 309:2001 e o Regulamento Técnico nº 5/2011.

O Brasil tem como referência de produção e classificação de gasolinas especiais, as refinarias da Petrobrás. Maior importadora e produtora nacional de gasolina no país elabora a sua gasolina com composições químicas diferenciadas e específicas, dependendo do tipo de aplicação a que se destina (indústrias automotiva, aviação, teste para laboratórios, corridas automobilísticas).

A elaboração da gasolina tipo C, objeto deste trabalho, inicia-se a partir da gasolina tipo A. A gasolina tipo A não é vendida diretamente nos postos autorizados, e serve apenas de base constituinte para a elaboração da gasolina tipo C. Excepcionalmente, a indústria automotiva nacional adquire gasolina tipo A para ser empregada em alguns testes especiais de seus veículos.

A Tabela 01 mostra algumas características das gasolinas derivadas da gasolina tipo C, que são comercializadas pela Petrobrás, distribuidora nos postos revendedores de bandeira própria BR.

Tabela 01. Tipos de gasolina comercializada pela Petrobrás distribuidora.

GASOLINAS AUTOMOTIVAS				
GASOLINA TIPO C	OCTANAGEM (IAD)	ADITIVOS	COR	TEOR ENXOFRE (ppm)
	87	Não	Amarela	1000
	87	Sim	Verde	1000
	91	Sim	Amarela	1000
	95	Sim	Levemente alaranjada	30

Fonte: Petrobrás (2013).

A gasolina comum é elaborada com 87 de Índice Antidetonante (IAD), conhecido também como Número de Octanagem . Não possui aditivo, tem cor amarela e teor de enxofre em torno de 1000 ppm.

A gasolina supra, também conhecida como gasolina aditivada, tem as mesmas características da gasolina comum em relação ao IAD e ao teor de enxofre. Diferencia apenas pela presença de aditivos dispersantes detergentes em pequenas proporções e tem cor verde. O preço de venda é ligeiramente superior ao da gasolina comum devido à presença dos aditivos.

A gasolina *premium* é elaborada com 91 de IAD, portanto, apresenta um número de octanagem superior ao das gasolinas comum e aditivada, mas mantém as demais características delas. Nesta formulação, proporciona um melhor desempenho do motor, obtido a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) fornecendo, ao produto, maiores características antidetonantes do que aquelas fornecidas pela gasolina comum e aditivada.

A gasolina *podium* é elaborada com 95 IAD, sendo a de maior octanagem. Possui aditivo de cor levemente alaranjada e tem um teor de enxofre de 30 ppm (esse baixo teor de enxofre na gasolina *podium* torna-a a mais recomendada para ser utilizada no tanquinho auxiliar de partida dos veículos com motor *flex*). A elevada octanagem deste tipo de gasolina permite sua utilização em motor de alto desempenho e com altas taxas de compressão, geralmente usados em veículos diferenciados do tipo esportivo, e em motores de competições de automobilísticas.

Segue uma relação das principais gasolinas especiais produzidas nas refinarias brasileiras pela Petrobrás (PETROBRÁS, 2013):

- Gasolina de testes.  
Especificada pelo cliente e de uso automobilístico, aviação, laboratório, etc;
- Gasolina de 1º enchimento.  
Específica para as montadoras, por ter alta estabilidade e equilíbrio de seus constituintes;
- Gasolina de competições diferenciadas.  
Usadas em veículos de competição que utilizam motores de curta vida e altas performances.

Segue, também, uma relação dos principais aditivos constituintes da gasolina e suas respectivas funções. No Brasil, atualmente, esses aditivos são colocados na gasolina pelas empresas distribuidoras (PETROBRÁS, 2013). Aditivos são produtos adicionados à gasolina em quantidades relativamente pequenas, e que têm, como principal função, agregar qualidade a gasolina em relação a determinadas características específicas. A Tabela 02 mostra alguns aditivos constituintes da gasolina da Petrobrás distribuidora com sua respectiva função.

**Tabela 02. Aditivos e função dos constituintes da gasolina Petrobrás.**

<b>ADITIVOS</b>	<b>FUNÇÃO</b>
Antioxidantes	Retarda o processo de oxidação (envelhecimento)
Desativador de metais	Melhoria da qualidade química da gasolina
Detergentes	Remove a goma (limpa depósitos)
Dispersantes	Impede a aglomeração de resíduos
Inibidores de corrosão	Proteção do sistema de distribuição (oleodutos) e melhoria no armazenamento
Biocidas	
Desemulsificantes	
Corantes	Identificação do produto
Antidetonaantes	Melhoria do desempenho do motor

Fonte: Adaptado Petrobrás (2013).

A octanagem, ou número de octanagem, é uma propriedade do combustível que representa sua capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição. Um



combustível com maior octanagem possui melhor combustão e resiste a altas pressões no interior dos cilindros sem sofrer detonação. Os projetistas de motores levam em conta a octanagem do combustível utilizado para determinar a taxa de compressão e suas curvas de avanço de ignição ao longo da faixa de operação do motor. Quanto maior a octanagem de um combustível, maior será a taxa de compressão do motor e, conseqüentemente, maior será a potência obtida (Duailibe, 2012).

Para se determinar o IAD da gasolina, utilizam-se dois métodos de avaliação: o RON e o MON. No método RON (*Research Octane Number*) avalia-se a performance do motor em baixa velocidade e em condições intermediárias de detonação. Para o método MON (*Motor Octane Number*), avalia-se o melhor funcionamento do motor para altas velocidades e detonações com elevadas temperaturas, postos em condições de trabalho para cargas limites. Assim, o IAD é determinado pela média aritmética RON e MON, ou seja,  $IAD = (RON + MON)/2$ , que significa a octanagem dos motores automobilísticos (Duailibe, 2012).

## 2.2 Qualidade da gasolina brasileira

Em se tratando de qualidade de combustíveis, em particular da gasolina brasileira, é importante observar as várias etapas do processo que envolve o tema, desde o estabelecimento das especificações até a confirmação de que o consumidor final, na prática, recebe o produto com qualidade (Duailibe, 2012).

Nesta subseção, é apresentado como é avaliada a qualidade da gasolina brasileira, ou seja, quais são as normas e procedimentos utilizados para indicar se uma determinada amostra de gasolina se apresenta conforme (C) ou não conforme (NC) em relação aos padrões recomendados.

A fiscalização se faz necessária como proteção ao meio ambiente e à humanidade. No Brasil, a fiscalização é feita pela ANP. Fiscalizam-se os parâmetros físico-químicos do combustível, e aplicam-se sanções aos infratores que cometerem adulterações. O monitoramento da qualidade dos combustíveis é realizado através do Programa de Monitoramento de Combustíveis (PMC). Atualmente, a ANP realiza, mensalmente, no Brasil, em torno de 20.000 coletas de amostras de combustíveis e biocombustíveis, para uma coleta de aproximadamente 250.000 amostras por ano (Duailibe, 2012).

Na Paraíba, os dados disponibilizados pela ANP para a análise de amostras de gasolina entre os anos de 2007 e 2010 foram, em média, de 1.500 coletas por ano (ANP, 2011).

Lembrando que a gasolina brasileira é, na realidade, uma mistura de etanol com gasolina. Um importante registro histórico é de que a primeira mistura etanol-gasolina usada como combustível automotivo no Brasil é de 1931, a permissão a esse tipo de mistura ocorreu através do decreto lei 19.717 de 20 de Fevereiro de 1931. Neste documento, estabelece-se a aquisição obrigatória de álcool (etanol), na proporção de 5% da gasolina importada. Ou seja, para uma determinada quantidade de gasolina importada poderia se importar o correspondente a 5% deste volume em etanol (Duailibe, 2012).

Dados da ANP relatam que a gasolina geralmente é adulterada por adição de óleo diesel, querosene, refinados e petroquímicos de etanol, por serem todos esses compostos semelhantes à composição da gasolina.

No Brasil, a comercialização e o controle da qualidade da gasolina são regulamentados pela portaria número 309 segundo (ANP, 2001) que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos (postos revendedores de combustível) sobre o controle de qualidade do produto (Duailibe, 2012). Os anexos B e C mostram modelos de formulários de controle.

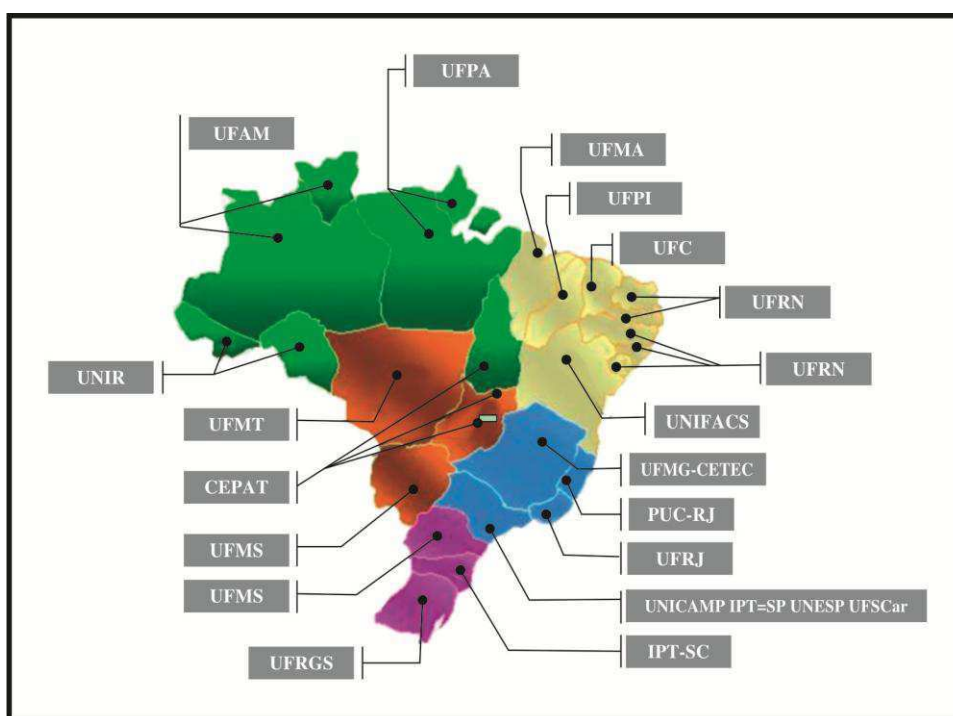
Na Paraíba, o laboratório credenciado pela ANP para coleta e análise dos combustíveis e biocombustíveis comercializados no estado é o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) na cidade de João Pessoa. O LACOM fiscaliza, por amostragem aleatória, os combustíveis comercializados nos postos revendedores, informa mensalmente para a ANP o indicativo da qualidade das amostras analisadas, e se elas estão dentro dos padrões estabelecidos (conformidade ou não conformidade). Caso esteja não conforme, cabe à ANP as medidas administrativas pertinentes. Multas, suspensão de bandeira, assim como, recorrer à justiça comum no caso de reincidências, solicitar o fechamento destes postos revendedores adulterantes.

A ANP define adulteração como sendo: a adição de substâncias estranhas ou em quantidades superiores à permitida nos combustíveis. A detecção de fraude por adulteração da gasolina, é constatada por um teste que os postos de revenda fazem ao receber um carregamento de gasolina. Além disso, qualquer consumidor pode, ao

abastecer o seu veículo, solicitar a realização desse teste, de acordo com o estabelecido no art. 8º da Resolução da ANP número 09 de 07/03/2007 (Duailibe, 2012).

Em 1997, a ANP lança o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC). Este programa tem, como finalidade, coibir fraudes e adulterações nos produtos: combustíveis e aditivos. Na Figura 03, é possível observar, no mapa do Brasil, a sigla de várias entidades e universidades associadas à ANP que trabalham em parceria para a fiscalização de conformidades dos produtos no território nacional (Duailibe, 2012).

**Figura 03. Mapa das entidades de fiscalização nos postos revendedores do Brasil.**



Fonte: ANP (2011).

### 2.2.1 Resolução da ANP N° 8/2011 Art. 1º

Esta resolução regulamenta os Programas de Controle da Qualidade de Combustíveis (PMQC), de Lubrificantes (PMQL) e de Aditivos (PMQA) instituídos pela ANP, tendo como função de atender ao disposto no (Art. 8º da Lei 9.478/1997). Esses programas são coordenados pela Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos (SBQ). São publicados, mensalmente pela ANP, boletins com os resultados dos dados estatísticos de qualidade para derivados de petróleo e seus

derivados, gás natural e de biocombustíveis em todo o território nacional na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos. Tem, como principal objetivo, efetuar o levantamento dos indicadores gerais de qualidade dos combustíveis, óleos lubrificantes acabados, graxas lubrificantes acabados, e aditivos para combustíveis automotivos, bem como a identificação de focos de não conformidade, que visa a orientar e apoiar as ações de fiscalizações realizadas pela ANP ou por órgão conveniados.

### 2.2.2 Métodos de análise dos constituintes da gasolina

Quando é detectado que uma amostra de gasolina está adulterada, ou seja, apresenta não conformidade em relação ao padrão esperado, realizam-se testes de precisões digitais para observar quais são os constituintes presentes nesta amostra, e assim é possível identificar qual substância está sendo utilizada para provocar a adulteração. Esses tipos de testes também informam a quantidade de cada substância presente por meios de gráficos espectros. Os principais métodos de análises utilizados para a determinação das substâncias presentes nos combustíveis e biocombustíveis líquidos são:

#### 2.2.2.1 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

Por ser um estudo científico de interação da radiação eletromagnética com a matéria, a ressonância magnética nuclear (RMN) submete uma substância a um elevado sinal de rádio frequência (RF), obtendo índices de análises de menor escala, em referência à Cromatografia. Portanto, segundo Burri et al. (2004), que desenvolveram um método para medir as concentrações de aromáticos, olefínicos e alifáticos em amostras de gasolina, este método é indicado para laboratórios com alta demanda de análises de amostras. A espectroscopia de RMN pode ser utilizada para identificar e quantificar os diferentes componentes de uma mistura desde que seja possível assinalar picos para os diferentes compostos de interesse e ajustar as condições analíticas para que o espectro seja quantitativo. Outra forma de se tratar o espectro consiste em didaticamente seccioná-lo de forma que a cada região seja atribuída a determinados grupos funcionais. Na análise dos espectros de RMN de amostras de gasolina é comum

utilizar a segunda estratégia, em função do grande número de compostos presentes na amostra (Silva, 2004; Flumignan et al., 2012).

#### 2.2.2.2 Espectrometria de massa

Corresponde ao estudo feito a partir do bombardeamento na amostra por um feixe de elétrons. Desta forma, promove-se a ionização e fragmentação das moléculas. A identificação das substâncias contidas nas amostras é feita a partir da contagem dos íons presentes (Takeshita, 2006).

#### 2.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho

A radiação infravermelho não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas é capaz de fazer os átomos vibrarem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (Nascimento, 2008; Takeshita, 2006).

#### 2.2.2.4 Cromatografia gasosa

Esta técnica consiste em separar os componentes individuais de uma amostra usando, como base, a distribuição da amostra entre duas fases: estacionária e móvel. A amostra é vaporizada e transportada, por uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, através de uma coluna empacotada com a fase estacionária (Gonçalo, 2004).

#### 2.2.2.5 Outros métodos de análise da qualidade da gasolina

Para a detecção de conformidade ou não conformidade da qualidade na gasolina comercializada no Brasil, o teste de proveta pode ser considerado como um teste inicial de avaliação e análise. As técnicas de aplicação do teste de proveta têm suas metodologias regulamentadas por órgãos federais como a ABNT, ANP e o MAPA.

A técnica de análise de gasolina com o teste de proveta é recomendado porque apresenta um baixo custo de operação e excelentes resultados. Sendo por isto o teste inicial recomendado pelas normas vigentes do Brasil atualmente. Somente serão

operadas análises mais sofisticadas e de custo mais elevado naquelas amostras pesquisadas que apresentam indícios de adulteração, ou seja, apresentam não conformidade recorrente.

Dentro deste contexto, neste trabalho será utilizada a norma da ABNT 13992:2008 (o Anexo D apresenta cópia adaptada do procedimento desta norma) para medir o teor volumétrico % de AEAC presente na gasolina e a norma da ABNT NBR 7148:2001, para medir a massa específica (ME) da gasolina comercializada.

### 2.3 Planejamento experimental fatorial

O planejamento experimental fatorial é uma ferramenta imprescindível ao desenvolvimento de novos experimentos e à otimização de novos processos. Um planejamento de experimento adequado permite também a redução da diversificação de resultados com melhor redução de tempos para análises e de baixos custos envolvidos (Massart *et al.*, 1990; Montgomery, 2009; Button, 2005).

Dentre as diversas técnicas de planejamento de experimentos, destaca-se o planejamento fatorial, que é uma técnica na qual os fatores são variados simultaneamente em todos os seus níveis (Montgomery, 2009). A utilização do método de planejamento fatorial, que abrange muitas variáveis, permite avaliar prévios fatores da pesquisa que possam identificar se determinados fatores ou efeitos das variáveis determinam influências ou não na pesquisa (Silva *et al.*, 2008; Barbeira, 2002).

#### 2.3.1 Conceitos gerais de experimentação

Os pesquisadores de todo o mundo, na realização de pesquisas científicas, em qualquer setor da atividade humana, utilizam as técnicas de amostragem no planejamento de seus trabalhos, não só pela impraticabilidade de poderem observar numericamente em sua totalidade, determinada população em estudo, como devido ao aspecto econômico dessas investigações conduzidas com um menor custo operacional, dentro de um menor tempo, além de possibilitar maior precisão nos respectivos resultados, ao contrário, do que ocorre com os trabalhos realizados pelo processo censitário (Rodrigues *et al.*, 2009; Box *et al.*, 1978).

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações

seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Rodrigues *et al.*, 2009; Box *et al.*, 1978).

Para melhor entendimento dos fundamentos do planejamento fatorial é necessário ter o domínio de alguns conhecimentos básicos. Segundo Rodrigues *et al* (2009) os principais são:

**Fator:**

Representa cada variável do sistema em estudo.

**Nível:**

Representa as condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+).

**Modelo estatístico linear:**

Modelo empírico da regressão linear dos dados do tipo  $Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_1x_2$ , sendo  $\beta_0, \beta_1 \dots \beta_n$  efeitos de cada fator na resposta e efeitos da regressão linear dos experimentos de  $x_1, x_2, \dots, x_n$  que são as variáveis independentes.

**Efeito:**

Indicam a mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+).

A seguir serão expostos alguns conceitos gerais sobre métodos experimentais de planejamento de experimentos (Montgomery, 2009).

**Variáveis de resposta:**

São as variáveis dependentes do processo ou sistema que sofrem influência das entradas e dos fatores controláveis e não controláveis. Um mesmo experimento pode ter diversas variáveis de resposta.

**Fatores controláveis:**

São aqueles em que os níveis podem ser ajustados pelo experimentador durante a condução dos experimentos. Podem ser divididos em fatores quantitativos, como

pressão de injeção, velocidade de injeção, temperatura, ou qualitativos, como máquina utilizada, operador e tipo de liga de alumínio.

**Fatores não controláveis ou ruídos:**

São fatores que sofrem variações naturais e não controláveis, influenciando na variável de resposta.

**Níveis de fatores:**

São as combinações dos níveis de fatores utilizadas em uma rodada de experimento.

**Matriz de experimento:**

É uma matriz que relaciona os fatores de controle com os níveis utilizados em cada tratamento.

**Repetição:**

É a reprodução de um experimento sob as mesmas condições experimentais, permitindo estimar o erro experimental além de analisar os fatores.

**Aleatorização de experimentos:**

Significa que a alocação dos materiais e a ordem de cada experimento são determinadas aleatoriamente, garantindo, desta forma, que não existam tendências nos dados.

**2.3.2 Análise de variância pelo método empírico da regressão linear dos dados**

A análise de variância (ANOVA) pelo método empírico da regressão linear dos dados, é descrito resumidamente, pelas equações apresentadas na Tabela 03.



Tabela 03. Análise de variância pelo método empírico da regressão linear.

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	F <sub>calc</sub>
<b>Regressão Linear</b>	1	$\sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$	$\sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2 / 1$	$\frac{SQ_{RL}}{SQ_{RRL}}$
<b>Resíduos da Regressão Linear</b>	n-2	$\sum (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$	$\sum (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 / (n-2)$	-
<b>Falta de Ajuste</b>	k-2	$\sum (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$	$\sum (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 / (n-k)$	$\frac{SQ_{FA}}{SQ_{EP}}$
<b>Erro Puro</b>	n-k	$\sum (y_{ij} - \bar{y}_{ij})^2$	$\sum (y_{ij} - \bar{y}_{ij})^2 / (k-2)$	-
<b>Total</b>	n-1	$\sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2$	-	-

Fonte: Rodrigues et al (2009).

Onde :

GL = Grau de Liberdade;

SQ = Soma Quadrática;

QM = Média Quadrática;

F<sub>Calc</sub> = Distribuição de Snedecor com GL das somas envolvidas;

i e j = Níveis de experimentação;

n = Número total de observações;

k = Número de níveis distintos da variável independente;

$\bar{y}$  = Médio ou estimador não tendencioso;

$\hat{y}_{ij}$  = Valor estimado pelo modelo ajustado para resultado em função do nível de fator;

y = Valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível de variável independente.

### 2.3.3 Definição dos principais parâmetros da análise de variância (ANOVA)

#### Soma Quadrática da Regressão (SQ<sub>R</sub>):

Representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

### Soma Quadrática Residual (SQ<sub>R</sub>):

Representa a soma das diferenças entre os valores observados, em relação à média global.

A soma Quadrática Total é expressa pela Equação 2.1:

$$SQ_t = SQ_r + SQ_T \quad (2.1)$$

Através da Equação 2.1, conclui-se que, num modelo bem ajustado, a SQ<sub>T</sub> deve ser aproximadamente igual à SQ<sub>R</sub>. O coeficiente de determinação do modelo (R<sup>2</sup>) é dado pela Equação 2.2, e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

$$R^2 = SQ_R / SQ_T \quad (2.2)$$

A máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Equação 2.3, e é apresentada a seguir:

$$\text{Máxima variação explicável (\%)} = SQ_T - SQ_{ep} / SQ_T \quad (2.3)$$

Segundo Rodrigues *et al* (2009), os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com os valores de F calculados e F tabelados para a regressão e a falta de ajuste, indicam a qualidade do modelo. Este teste é calculado entre a média quadrática dos termos de regressão e a média quadrática do erro, determina-se a estatística F, que permite avaliar a significância do modelo.

#### 2.3.4 Metodologia de superfície de resposta

Nesse método, são realizados os planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais destacada (Barros *et al.*, 2007). A descrição gráfica do modelo linear ajustado, conhecido como superfície de respostas, bem como a projeção de seus cortes sobre o plano dos fatores gerando as curvas de contorno, pode simplificar a interpretação de resultados (Rodrigues *et al.*, 2009).

---

## **Capítulo III**

### **Materiais e Métodos**

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos utilizados nesta pesquisa. O estado da Paraíba, segundo dados da ANP (2013), possui uma rede de abastecimento de combustível de seiscentos e setenta e sete postos (677) de comercialização, com o indicativo contratual anual médio de coleta para o estado (PB) de 1.500 coletas / ano.

Na base de dados do LEMT UFCG constam trezentas e sessenta e nove amostras (369) de gasolina coletadas entre os anos de 2010 e 2012, monitorados em 119 postos de comercialização. Sendo quarenta e oito (48) postos na cidade de Campina Grande, neste trabalho, identificados como postos da região R4 (CGA), e setenta e um (71) postos de comercialização de gasolina na rodovia, neste trabalho identificado como postos da rodovia federal BR 230 PB, cujo km zero (0) é na cidade de Cabedelo, como mostrado na Figura 04, e finaliza no km 516,7 na cidade de Cajazeiras, próximo à divisa com o estado do Ceará.

**Figura 04. Placa indicativa do km 0 da rodovia BR 230 na cidade de Cabedelo PB.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

De acordo com a ANP, os postos de comercialização de combustível no estado da Paraíba são divididos em cinco regiões para efeito do seu controle de qualidade no Boletim Mensal de Monitoramento de Combustíveis Líquidos Automotivos

(BMMCLA). A Tabela 04 mostra quais são as regiões monitoradas pela ANP no estado da Paraíba (ANP, 2011).

**Tabela 04. Adaptado do BMMCLA/PB para as regiões da pesquisa R2, R4 e R5.**

R	Principais Municípios por Regiões Município	Pesquisa LEMT UFCG Rod. BR 230 PB
R1	João Pessoa	
R2	Cabedelo, Bayeux, Santa Rita	km 0 (Cabedelo)
R3	Sapé, Guarabira, Solânea	
R4	Campina Grande, Areia, Cuité	(CGA)
R5	Patos, Souza, Cajazeiras	km 516,7 (Cajazeiras)

Fonte: ANP (2011).

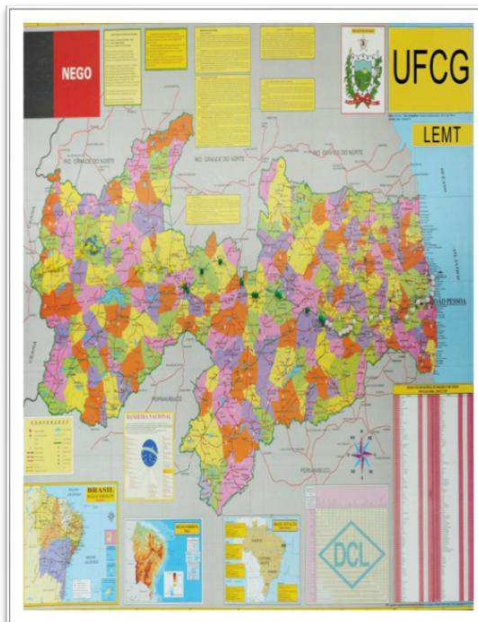
Para controle de coletas das amostras de gasolinas na cidade de Campina Grande e na rodovia federal BR 230 PB, cada posto de comercialização recebeu um identificação do Laboratório Experimental de Máquinas Térmicas (LEMT) da UFCG, e instalaram-se dois mapas geográficos, sendo um da cidade de Campina Grande e outro da rodovia federal BR 230 na Paraíba, como podem ser observados nas Figura 05 e 06, respectivamente. Nos mapas, cada posto recebe uma identificação logística a partir da qual é possível remeter a informações sobre os endereços e a localização de cada posto de comercialização pesquisado.

**Figura 05. Localização dos postos CGA.**



Fonte : Dados da pesquisa, 2010 – 2012.

**Figura 06. Localização dos postos na rodovia BR 230 PB.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

O universo de amostras pesquisadas e que fazem parte do banco de dados do LEMT é de trezentas e sessenta e nove (369) amostras populacionais (NT), coletadas entre os anos de 2010 e 2012. Das trezentas e sessenta e nove (369) amostras, consideraram-se trezentas e cinquenta e nove (359) como válidas, e descartadas dez (10). Essas dez (10) descartadas, fizeram parte da pesquisa inicial denominada (P1) que serviu apenas como treinamento e teste inicial de manipulação de coletas e teste de amostras.

Para o planejamento do trabalho, pesquisaram-se as coletas dos anos de 2010 a 2012 intercalando a frequência das coletas em intervalos de quatro meses, de forma a completar o ciclo de um ano.

Realizou-se, no ciclo anual, a repetição de três coletas de amostras por posto, anotando-se, para cada ano, dois períodos clássicos de estação meteorológica típica do Nordeste brasileiro, o verão e o inverno, dois tipos de gasolina comercializada, comum e aditivada, mais a localidade, centro e periferia, e a distância do posto ao marco zero (Cabedelo - PB).

Assim, obteve-se seis pesquisas válidas denominadas P2, P3, P4, P5, P6 e P7, que abrangeram toda a rede de postos de abastecimento na cidade de Campina Grande e da BR 230 na Paraíba. Nesta pesquisa, este universo representa o estado da Paraíba.

Com relação ao universo dos postos de comercialização pesquisados foram quarenta e oito (48) postos na cidade de Campina Grande e setenta e um (71) postos na rodovia federal BR 230 PB.

Para o acompanhamento dos dados de coletas, elaboraram-se dois formulários de registro e anotações técnicas. O primeiro documento de tombo (LEMTQC-01), para registro de anotações de análise de resultados dos dados da “amostra individual” da qualidade do combustível, como pode ser observado no Apêndice 01. O segundo documento de tombo (LEMTBA-02), para registro de anotação do boletim de análise mensal das amostras individuais, como pode ser observado no Apêndice 02.

A pesquisa desenvolveu-se, tendo como principais estimadores a ME e % volumétrico de AEAC na mistura gasolina-etanol, pois não houve NC significativa para o estudo da variável aspecto e cor, e recorrente para os seguintes períodos (mês/ano) e o respectivo valor % estabelecido em lei na época da coleta foram:

- ✓ Junho de 2010 [% AEAC (20% ± 1) a P1];
- ✓ Outubro de 2010 [% AEAC de (25% ± 1) a P2];
- ✓ Abril de 2011 [% AEAC ( 25% ± 1) a P3];
- ✓ Setembro de 2011 [(25% ± 1) a P4] para coletas em CGA
- ✓ Outubro de 2011 [(20% ± 1) a P4] para coletas na rodovia BR 230 PB;
- ✓ Maio de 2012 [% AEAC de (20% ± 1) as P5/P6/P7];

Esses dados podem ser melhor observados na Tabela 05 .

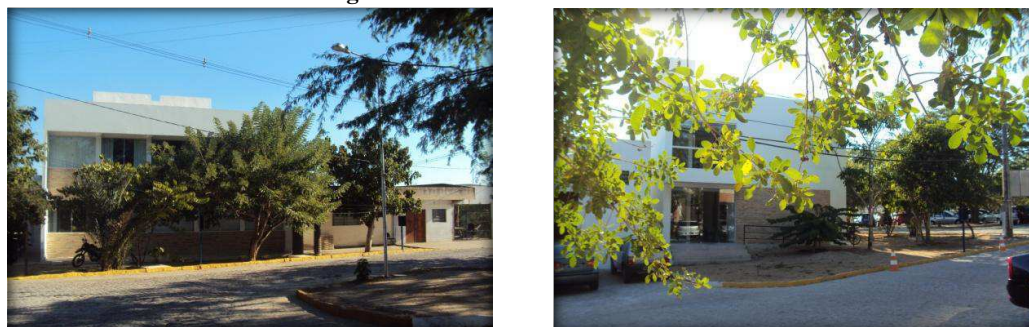
**Tabela 05. Portarias do MAPA (BR) para % AEAC da gasolina para pesquisa em CGA e rodovia na PB.**

Pesquisa	Ano/semestre	Portaria	Vigência	% AEAC
P1	2010.2	Mapa nº 7	01/02/10	20
P2	2010.2	Mapa nº 7	02/05/10	25
P3	2011.1	Mapa nº 7	02/05/10	25
P4	2011.2	Mapa nº 7/678	(02/05/10)/(01/10/11)	25/20
P5	2012.1	Mapa nº 678	01/10/11	20
P6	2012.1	Mapa nº 678	01/10/11	20
P7	2012.1	Mapa nº 678	01/10/11	20

Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

A pesquisa foi dividida em duas etapas. A primeira, compreendeu a organização e otimização do banco de dados do LEMT UFCG com os dados referentes ao ano de 2010. A segunda etapa da pesquisa compreendeu a continuidade da coleta e monitoramento das amostras de gasolinas na cidade de Campina Grande (CGA) e na rodovia federal BR 230 PB nos anos de 2011 e 2012, realizados no LEMT (Figura 07).

**Figura 07. Fotos do LEMT UFCG.**



Fonte: LEMT (2013).

Para a avaliação estatística dos dados, utilizou-se o método de planejamento fatorial considerando como variáveis qualitativas de entradas nas amostras para cidade de Campina Grande (CGA):

- Localidade do posto (centro e periferia);
- Estação do ano para coleta da amostra (verão e inverno);
- Tipo de gasolina para coleta (comum e aditivada);

Para as amostras coletadas na rodovia federal BR 230 na Paraíba, as variáveis qualitativas de entrada consideradas foram:

- Distância do posto em relação ao km zero (CGA/Cabedelo e CGA/Cajazeiras);
- Tipo de gasolina para coleta (comum e aditivada);

Com a análise das coletas e utilizando o planejamento fatorial através do software statistica 7, é possível avaliar os efeitos da não conformidade (NC) para os testes de massa específica (ME) e para o percentual volumétrico de AEAC presente.

### 3.1 Caracterização experimental da pesquisa

Coletaram-se as amostras no volume padrão de um (1) L, por envase em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD), próprios para o uso de emergência na aquisição de combustíveis. Para seguir os procedimentos recomendados pela NBR ABNT 13992:2008, as coletas ocorreram no horário após 18:00 h, que diminui o fator evaporação de gases “leves aromáticos”, e ameniza as perdas de gases mais voláteis.

Na sequência, as amostras foram coletadas e acondicionadas em vidros âmbar (cor marrom) de um (1) L, tamponados com batoques, e etiquetadas com o código numérico para identificação da amostra referente ao posto de acordo com a relação previamente registrada no LEMT. As amostras foram identificadas por códigos alfa numéricos de P1, P2, ....., P48 para os postos de CGA e PR1, PR2, ....., PR71 para os postos da rodovia federal BR 230 PB.

Os vidros com as amostras coletadas foram lacrados com sacos plásticos individuais, guardados em caixas de isopor, e imersos em gelo para manter as amostras



refrigeradas até a ocorrência do ensaio experimental, como pode ser observado na Figura 08.

Os testes para cada amostra coletadas foram realizados no LEMT, em horário noturno, entre 21:00 h e 02:00 h, logo após a conclusão das coletas.

**Figura 08. Coletas das amostras testemunhos da gasolina imersas em gelo.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

### 3.1.1 Etapa inicial de ensaio de laboratório (Teste de proveta)

A primeira etapa consiste no preparo da solução aquosa de sal e água. Para esta solução a norma recomenda: 10 mL de sal para análise (PA) pesado em balança digital e misturado em 1000 mL de água destilada, como mostrado na Figura 09.

**Figura 09. Solução água destilada e sal (PA) .**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

### 3.1.2 Análises das amostras de gasolina

As amostras foram mantidas lacradas entre a coleta e o teste no LEMT. Em seguida, testadas sempre utilizando a sequência em ordem de primeira coleta para o primeiro ensaio, sistema de gerenciamento (*First Into First Order*) *FIFO*, ou seja, a primeira amostra coletada foi a primeira amostra para ensaio experimental, com tempo máximo entre coleta e ensaio de 12:00 hs. O objetivo deste procedimento, foi o de amenizar as perdas dos componentes da gasolina por evaporação dos gases voláteis nas primeiras amostras e manter coerência no tratamento das amostras, como mostrado na Figura 10.

**Figura 10. Amostras para ensaios**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

Para cada amostra eram realizados na sequência três testes:

- teste de aspecto visual da cor e aparência;
- teste de massa específica uma dada temperatura;
- teste de proveta para observar % de AEAC presente;

### 3.1.3 Materiais e equipamentos utilizados para os ensaios no LEMT UFCG

Para a execução dos ensaios experimentais de cada amostra no LEMT, utilizaram-se, basicamente, os seguintes materiais e equipamentos anotados, e mostrados na Figura 11.

- Água destilada (L);
- Termopar e termometro;
- Lupa;
- Amostras de gasolina tipo “C” comum;
- Amostras de gasolina tipo aditivada;
- Proveta de 1000 mL graduada com boca esmerilhada;
- Proveta de 50 mL graduada com boca esmerilhada;
- Cloreto de sódio (NaCl) (PA) (100 g/L de água destilada);
- Proveta de 100 mL graduada com boca esmerilhada e tampa;
- Frascos de vidro âmbar de cor escura com capacidade de 1000 mL e tampa;
- Densímetros de vidro de escala 0,700 a 0,800 g/mL, com variação de 0,001 g/mL;
- EPI's (luvas, óculos de segurança, protetores respiratórios).

**Figura 11. Materiais e equipamentos utilizados nos ensaios experimentais**



Fonte : Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

### 3.2 Metodologia dos ensaios experimentais

Em cada amostra, executaram-se testes experimentais segundo as normas ABNT NBR 13992:2008 (teste de proveta) para determinação do teor % de AEAC, e ABNT NBR 7148:2001 ou ASTM D 1298 para determinação do aspecto visual da cor e aparência, e mais a determinação da massa específica (ME).

#### 3.2.1 Aspecto visual da cor e aparência da amostra no laboratório.

Para observar e aferir o aspecto de cor, e a aparência da gasolina, analisa-se uma amostra de gasolina, a qual foi vertida numa proveta de 1000 mL, onde avalia-se a cor, o aspecto de limpidez e a presença de sólidos em suspensão da gasolina. Na Figura 12 é possível observar duas amostras de gasolina sendo testada no LEMT, sendo uma de gasolina comum e a outra de gasolina aditivada.

**Figura 12. Análise do aspecto visual da cor e aparência de duas amostras de gasolina tipo C.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

#### 3.2.2 Avaliação de impurezas ou água na gasolina.

Agitou-se, harmonicamente, a amostra no interior da proveta de modo circular até formar um cone centrífugo, decantou-se a parte pesada no fundo e verificou-se a existência de impurezas por precipitação ou água na mistura. Mais densa, a eventual

impureza se deposita no fundo. Se isto ocorrer, como mostrado na Figura 13, é anotada a não conformidade (NC) da amostra.

**Figura 13. Amostra da gasolina sem impureza (a) e com impureza (b).**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

### 3.2.3 Determinação da massa específica (ME) da amostra.

Neste tipo de experimento é utilizado um medidor de massa específica com graduação entre 0,700 e 0,800 g/ml, como mostrado na Figura 14, que é a faixa esperada para o teste da gasolina brasileira. Nesse teste, a temperatura do ambiente e consequentemente da amostra testada é relevante, e por isto, no laboratório são utilizados dois termômetros um na sala de teste e outro posicionado no interior da proveta. O valor medido deve ser confrontado com o valor de referência indicado pela norma que é mostrado na Tabela 06. Assim, foi pesquisada a densidade da gasolina a 20°C e de ME variando entre (0,720 - 0,760 g/mL).

**Figura 14. Medidor de massa específica de graduação 0,700 a 0,800 g/mL.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

A Figura 15 mostra a foto de uma amostra de gasolina em procedimento do teste de massa específica no LEMT.

**Figura 15. Determinação da massa específica em uma amostra no LEMT.**



Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

**Tabela 06. Parâmetro de leitura indicam relação entre massa específica da gasolina e a temperatura de referência.**

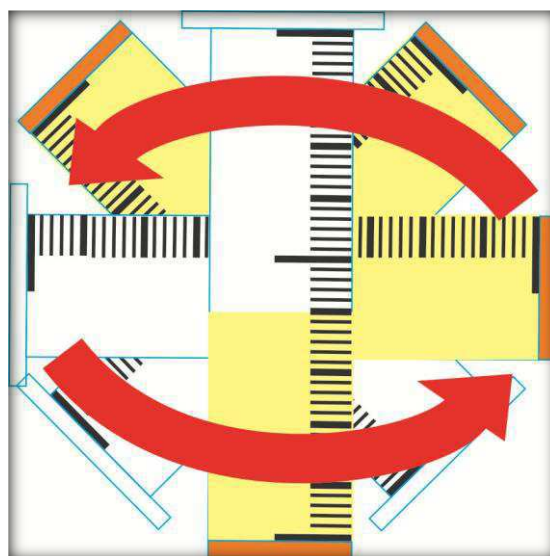
Temperatura °C	Massa específica		Temperatura °C	Massa específica	
0	0,7367	0,7753	25,5	0,7154	0,7558
0,5	0,7362	0,7749	26,0	0,7151	0,7554
1,0	0,7357	0,7745	26,5	0,7146	0,7550
1,5	0,7353	0,7742	27,0	0,7142	0,7546
2,0	0,7349	0,7738	27,5	0,7138	0,7543
2,5	0,7345	0,7734	28,0	0,7134	0,7539
3,0	0,7340	0,7730	28,5	0,7130	0,7535
3,5	0,7336	0,7726	29,0	0,7125	0,7531
4,0	0,7332	0,7723	29,5	0,7121	0,7527
4,5	0,7328	0,7719	30,0	0,7117	0,7523
5,0	0,7324	0,7715	30,5	0,7113	0,7519
5,5	0,7320	0,7711	31,0	0,7109	0,7516
6,0	0,7316	0,7707	31,5	0,7105	0,7512
6,5	0,7312	0,7704	32,0	0,7100	0,7508
7,0	0,7308	0,7700	32,5	0,7096	0,7504
7,5	0,7305	0,7696	33,0	0,7092	0,7500
8,0	0,7299	0,7692	33,5	0,7088	0,7497
8,5	0,7295	0,7688	34,0	0,7084	0,7493
9,0	0,7291	0,7684	34,5	0,7080	0,7489
9,5	0,7287	0,7680	35,0	0,7075	0,7485
10,0	0,7283	0,7677	35,5	0,7071	0,7481
10,5	0,7297	0,7673	36,0	0,7067	0,7477
11,0	0,7275	0,7669	36,5	0,7063	0,7473
11,5	0,7270	0,7665	37,0	0,7059	0,7470
12,0	0,7266	0,7661	37,5	0,7055	0,7466
12,5	0,7262	0,7657	38,0	0,7051	0,7462
13,0	0,7258	0,7654	38,5	0,7046	0,7458
13,5	0,7254	0,7650	39,0	0,7042	0,7454
14,0	0,7250	0,7646	39,5	0,7038	0,7450
14,5	0,7246	0,7642	40,0	0,7034	0,7446
15,0	0,7241	0,7638	40,5	0,7030	0,7443
15,5	0,7237	0,7635	41,0	0,7025	0,7439
16,0	0,7233	0,7631	41,5	0,7021	0,7435
16,5	0,7229	0,7627	42,0	0,7017	0,7431
17,0	0,7225	0,7623	42,5	0,7013	0,7427
17,5	0,7221	0,7619	43,0	0,7009	0,7423
18,0	0,7217	0,7615	43,5	0,7004	0,7420
18,5	0,7212	0,7612	44,0	0,7000	0,7415
19,0	0,7208	0,7608	44,5	0,6996	0,7412
19,5	0,7204	0,7604	45,0	0,6992	0,7408
20,0	0,7200	0,7600	45,5	0,6988	0,7404
20,5	0,7196	0,7596	46,0	0,6984	0,7400
21,0	0,7192	0,7592	46,5	0,6980	0,7396
21,5	0,7188	0,7589	47,0	0,6975	0,7393
22,0	0,7183	0,7585	47,5	0,6971	0,7388
22,5	0,7179	0,7581	48,0	0,6967	0,7385
23,0	0,7175	0,7577	48,5	0,6963	0,7381
23,5	0,7171	0,7573	49,0	0,6959	0,7377
24,0	0,7167	0,7569	49,5	0,6954	0,7373
24,5	0,7163	0,7565	50,0	0,6950	0,7370
25,0	0,7159	0,7562			

Fonte: Valle (2007).

### 3.2.4 Etapas técnicas para determinação do % de AEAC segundo a ABNT 13992:2008

Verter 50 mL da amostra de gasolina a ser avaliada na proveta de 100 mL graduada com subdivisões de 1 mL com tampa e boca esmerilhadas, e calibradas nos pontos 50 mL, 60 mL, 65 mL, 70 mL e 100 mL. Em seguida, adicionar 50 mL da solução de água misturada com cloreto de sódio para amostra (NaCl-PA). A proveta deve ser tamponada e invertida cerca de 10 vezes, evitando-se a agitação enérgica, como mostrado na Figura 16.

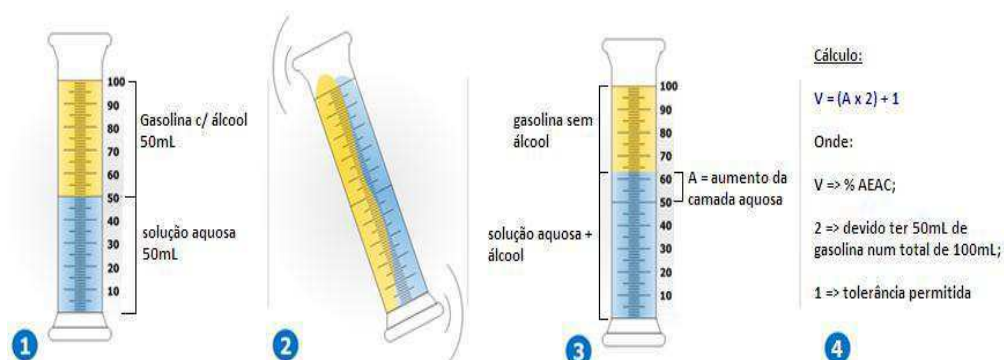
**Figura 16. Agitação da mistura de gasolina e solução aquosa.**



Fonte: LEMT (2010).

Posicionar a proveta sobre uma superfície plana durante aproximadamente 2 min e realizar a leitura, como mostrado na Figura 17.

**Figura 17. Proveta em repouso para efetuar a leitura do teor de AEAC na gasolina.**



Fonte: LEMT (2010).



Sequencial padrão de etapas técnicas para % volumétrico do teor de AEAC:

1ª etapa.

Colocar 50 mL da amostra na proveta de 100 mL previamente limpa, desengordurada e seca, observando a parte inferior do menisco;

2ª etapa.

Adicionar 50 mL da solução aquosa com de NaCl-PA para completar o volume de 100 mL (observando a parte inferior do menisco), tampar a proveta;

3ª etapa.

Misturar as camadas da solução e da amostra através de 10 inversões sucessivas da proveta, evitando a agitação enérgica;

4ª etapa.

Deixar a proveta em repouso de modo a permitir a separação completa das duas camadas e anotar o aumento de volume na camada aquosa, que neste caso trata-se da mistura de AEAC mais água, usando a expressão:  $V = [(A - 50) \times 2] + 1$ .

Na Figura 18 é mostrada a foto de uma das amostras testada no LEMT em 2012, onde é possível identificar o volume superior (cor amarela) que representa a gasolina pura, ou seja gasolina tipo A presente na amostra e na parte inferior (cor branca), porque tem maior densidade, a mistura aquosa mais o AEAC que estava misturada com a gasolina tipo C.

**Figura 18. Teste de teor de AEAC realizado no LEMT.**

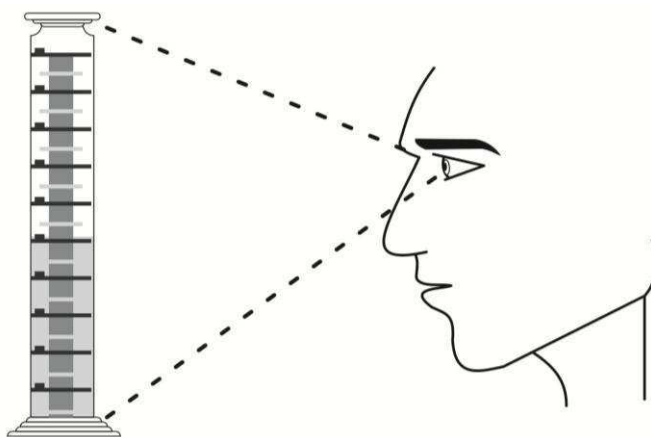


Fonte: Dados da pesquisa, 2010 - 2012.

### 3.2.5 Leitura dos dados da ME

A leitura do resultado deve ser feita conforme ilustra a Figura 19.

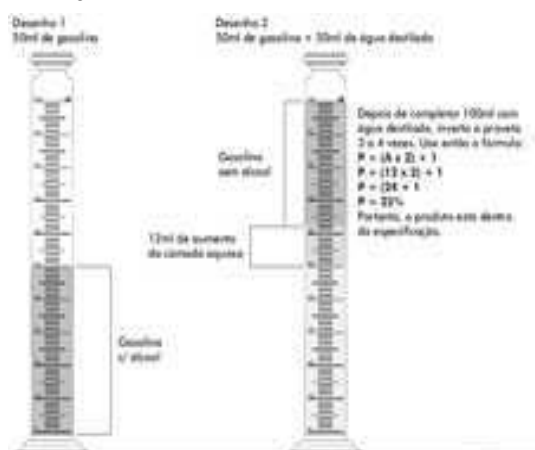
**Figura 19. Técnica de visualização de leitura em teste de proveta.**



Fonte: LEMT (2010).

Com o volume final da camada aquosa (A) é feita a identificação do teor de AEAC presente na amostra, como mostra a Figura 20, e a determinação do teor de AEAC pela Equação 5.1, onde A é o volume final corrigido da fase aquosa expresso em mililitros (mL). Anotar o volume final da fase aquosa em mililitros com aproximação de 0,5 mL.

**Figura 20. Ilustração da fórmula de cálculo do teor de AEAC na gasolina.**



Fonte: LEMT/UFMG.

$$\% \text{ AEAC} = [(A-50) \times 2] + 1$$

(5.1)

A precisão deste método de proveta foi determinada pela análise estatística de resultados de ensaios interlaboratoriais<sup>1</sup>.

### 3.3 Metodologia experimental por planejamento fatorial matriz $2^k$

Estudo das variáveis independentes (entradas) sobre as respostas obtidas (variáveis dependentes): Massa específica (ME) e % etanol para cidade de Campina Grande (CGA).

Para o estudo da pesquisa e tendências de coeficientes de adulteração, foram utilizadas como programação de pesquisa na avaliação de estudo da influência das variáveis qualitativas: localidade, estação do ano e tipo de gasolina sobre as respostas para CGA, para os níveis reais e codificados nas combinações das variáveis independentes (entradas) com os níveis de limites mínimos (-1) para (centro, verão e gasolina comum) e máximos (+1) para (periferia, inverno e aditivada) sobre as variáveis dependentes (respostas) para (ME e % etanol), conforme mostra a Tabela 07.

**Tabela 07. Programação das variáveis de entrada e respostas para amostras de CGA.**

<b>Ordem</b>	<b>Variáveis Independentes (Entrada)</b>	<b>Nível (-1)</b>	<b>Nível (+1)</b>
1	Localidade	Centro	Periferia
2	Estação do ano	Verão	Inverno
3	Tipo de gasolina	Comum	Aditivada
<b>Variáveis Dependentes (Respostas)</b>			
Massa Específica (g/mL)			
Etanol na gasolina (%)			

A partir da Tabela 07, elaborou-se um planejamento experimental fatorial  $2^3$ , para os níveis reais e codificados nas combinações das variáveis independentes (entradas) com os níveis de limites máximos (+1) e mínimos (-1) sobre as variáveis dependentes (respostas) para a elaboração da matriz de planejamento fatorial como

<sup>1</sup> O ensaio interlaboratorial mencionado foi realizado pelo Laboratório de Referências Metrológicas do IPT/USP em Outubro de 2007 e contou com a participação de 34 laboratórios. A análise estatística foi conduzida de acordo com a ISO 5725:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*, e Part 4: *Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*. Os participantes analisaram três conjuntos de amostras cegas contendo teores de AEAC na faixa entre (15 a 30) %. Para mais informações, consultar relatório técnico IPT nº 97, 476-205. A versão resumida deste relatório pode ser observada no endereço [www.ibp.org.br/normalizacao/precisoexatidao](http://www.ibp.org.br/normalizacao/precisoexatidao)

mostrado na Tabela 08. Como resultado, obteve-se uma matriz de planejamento fatorial  $2^3$  com três (03) repetições (réplicas), totalizando vinte e quatro (24) experimentos.

**Tabela 08. Matriz de planejamento fatorial  $2^3$ . 3 réplicas de 24 experimentos para CGA.**

Ordem	Experimentos	Variáveis Independentes (Entrada)		
		Localidade	Estação	Tipo
1	1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1
7	1	-1	1	1
8	1	1	1	1
9	2	-1	-1	-1
10	2	1	-1	-1
11	2	-1	1	-1
12	2	1	1	-1
13	2	-1	-1	1
14	2	1	-1	1
15	2	-1	1	1
16	2	1	1	1
17	3	-1	-1	-1
18	3	1	-1	-1
19	3	-1	1	-1
20	3	1	1	-1
21	3	-1	-1	1
22	3	1	-1	1
23	3	-1	1	1
24	3	1	1	1

Estudo das variáveis independentes (entradas) sobre respostas (variáveis dependentes): ME e % etanol para rodovia federal BR 230 na Paraíba.

Para o estudo da pesquisa e tendências de coeficientes de adulteração na rodovia federal BR 230 foram utilizadas, como programação de pesquisa na avaliação de estudo da influência das variáveis, os seguintes elementos: distância e tipo de gasolina sobre as respostas para os níveis reais e codificados nas combinações das variáveis independentes (entradas) com os níveis de limites mínimos (-1) para (CGA/Cabedelo e comum) e máximos (+1) para (CGA/Cajazeiras e aditivada) sobre as variáveis dependentes (respostas) para (ME e % etanol), como mostrado na Tabela 09.

**Tabela 09. Programação das variáveis de entrada nas amostras da Rodovia Federal BR 230 PB.**

<b>Ordem</b>	<b>Variáveis Independentes (Entrada)</b>	<b>Nível (-1)</b>	<b>Nível (+1)</b>
1	Distância	Cabedelo - CGA	CGA - Cajazeiras
2	Tipo de gasolina	Comum	Aditivada
<b>Variáveis Dependentes (Respostas)</b>			
Massa Específica (g/ml)			
Etanol na gasolina (%)			

A partir da Tabela 09, elaborou-se um planejamento experimental fatorial  $2^2$ , para os níveis reais e codificados nas combinações das variáveis independentes (entradas) com os níveis de limites máximos (+1) e mínimos (-1) sobre as variáveis dependentes (respostas) para a elaboração da matriz de planejamento fatorial como pode ser observado na Tabela 10. Resultando na matriz do planejamento fatorial  $2^2$  com (04) quatro repetições (réplicas), totalizando (12) doze experimentos.

**Tabela 10. Matriz de planejamento fatorial  $2^2$  . 3 réplicas de 12 experimentos para Rodovia Federal BR 230 PB.**

<b>Ordem</b>	<b>Experimentos</b>	<b>Variáveis Independentes (Entrada)</b>	
		<b>Distância</b>	<b>Tipo</b>
1	1	-1	-1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	1	1
5	2	-1	-1
6	2	1	-1
7	2	-1	1
8	2	1	1
9	3	-1	-1
10	3	1	-1
11	3	-1	1
12	3	1	1

---

## **Capítulo IV**

### **Resultados e Discussão**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos nos testes realizados no LEMT com as amostras de gasolina do tipo C ou aditivada, coletadas nos postos de comercialização da cidade de Campina Grande (CGA) e na rodovia federal BR 230 PB entre as cidades de Cabedelo e Cajazeiras, entre os anos de 2010 e 2012.

Para cada universo pesquisado, postos selecionados na cidade de Campina Grande ou rodovia federal BR 230 PB, as amostras foram avaliadas em relação a três testes: teste de aspecto visual da cor e aparência, teste de massa específica, e teste para observar o % de AEAC presente.

Os resultados obtidos nesta pesquisa foram comparados com os dados da ANP disponíveis para o Brasil e para o estado da Paraíba, referentes ao mesmo período da pesquisa, ou seja, entre os anos de 2010 e 2012.

Na discussão, foram tratadas a influência de cada variável independente de entrada e os resultados obtidos, utilizando-se o software estatístico 7 a partir da aplicação do método da matriz de planejamento fatorial  $2^k$  com réplica. As variáveis de entrada utilizadas para localidade (centro ou periferia) do posto de comercialização, estação do ano em que ocorreu a coleta da amostra (verão ou inverno), tipo de gasolina (C ou aditivada), e a distância (CGA/Cabedelo ou CGA/ Cajazeiras).

### 4.1 Estudo das amostras da cidade de CGA.

#### 4.1.1 Avaliação da influência das variáveis localidade, estação e tipo de gasolina sobre as respostas para massa específica e % de etanol.

Estudo das NC ou tendências de NC das variáveis selecionadas sobre as respostas para ME e % etanol em CGA.

#### 4.1.2 Matriz com resultados do planejamento fatorial $2^3$ de CGA.

Na Tabela 11 observa-se os níveis reais e codificados do planejamento experimental fatorial  $2^3$  mais 3 repetições que totalizaram vinte e quatro (24) experimentos para as combinações das variáveis independentes com os níveis de limites máximos (+1) e mínimos (-1) para repostas com elaboração da matriz de planejamento.

**Tabela 11. Resultados dos experimentos da matriz de planejamento fatorial  $2^3$ . 3 repetições das amostras de gasolina de CGA.**

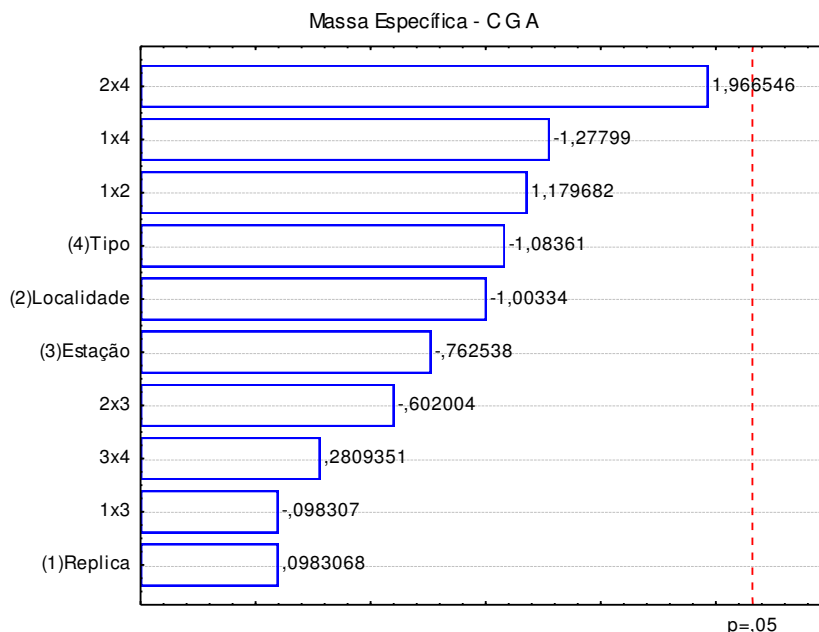
Ordem	Experimentos	Variáveis			Variáveis	
		Independente (Entrada)			Dependente (Respostas)	
		localidade	Estação	Tipo	Massa Específica (g/mL)	Etanol (%)
1	1	-1	-1	-1	0,753	25
2	1	1	-1	-1	0,752	25
3	1	-1	1	-1	0,761	25
4	1	1	1	-1	0,741	24
5	1	-1	-1	1	0,753	24
6	1	1	-1	1	0,755	25
7	1	-1	1	1	0,750	25
8	1	1	1	1	0,750	24
9	2	-1	-1	-1	0,754	25
10	2	1	-1	-1	0,745	24
11	2	-1	1	-1	0,757	25
12	2	1	1	-1	0,747	25
13	2	-1	-1	1	0,746	24,5
14	2	1	-1	1	0,754	25
15	2	-1	1	1	0,750	25
16	2	1	1	1	0,750	25
17	3	-1	-1	-1	0,763	26
18	3	1	-1	-1	0,755	24
19	3	-1	1	-1	0,746	25
20	3	1	1	-1	0,757	24
21	3	-1	-1	1	0,747	23
22	3	1	-1	1	0,750	24
23	3	-1	1	1	0,750	23
24	3	1	1	1	0,749	24

#### 4.1.3 Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para ME de CGA

A Figura 21 apresenta o diagrama de Pareto obtido, que mostra os efeitos dos coeficientes em estudo para a resposta massa específica (ME).



**Figura 21. Diagrama de Pareto para ME na gasolina de CGA.**



Observa-se, na Figura 21, que nenhum efeito foi estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança.

#### 4.1.4 Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes da ME de CGA

A Tabela 12 mostra os resultados da análise de variância (ANOVA), para os valores de ME em CGA.

**Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para os valores ME de CGA.**

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado da Média (QM)	Teste F
Réplica (1)	0,000000	1	0,000000	0,009664
Localidade (2)	0,000026	1	0,000026	1,006691
Estação (3)	0,000015	1	0,000015	0,581465
Tipo (4)	0,000030	1	0,000030	1,174204
1x2	0,000036	1	0,000036	1,391649
1x3	0,000000	1	0,000000	0,009664
1x4	0,000042	1	0,000042	1,633255
2x3	0,000009	1	0,000009	0,362409
2x4	0,000100	1	0,000100	3,867303
3x4	0,000002	1	0,000002	0,078925
Erro Puro	0,000336	13	0,000026	
<b>Total</b>	<b>0,000598</b>	<b>23</b>		

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da regressão dos dados experimentais obtido foi de 44%. De acordo com a Tabela 12, os valores da análise de variância (ANOVA)

para os coeficientes obtidos, observam-se valores de F calculados inferiores a F tabelado a 5% ( $p < 5$ ), portanto, é possível afirmar que os coeficientes obtidos não são significativos.

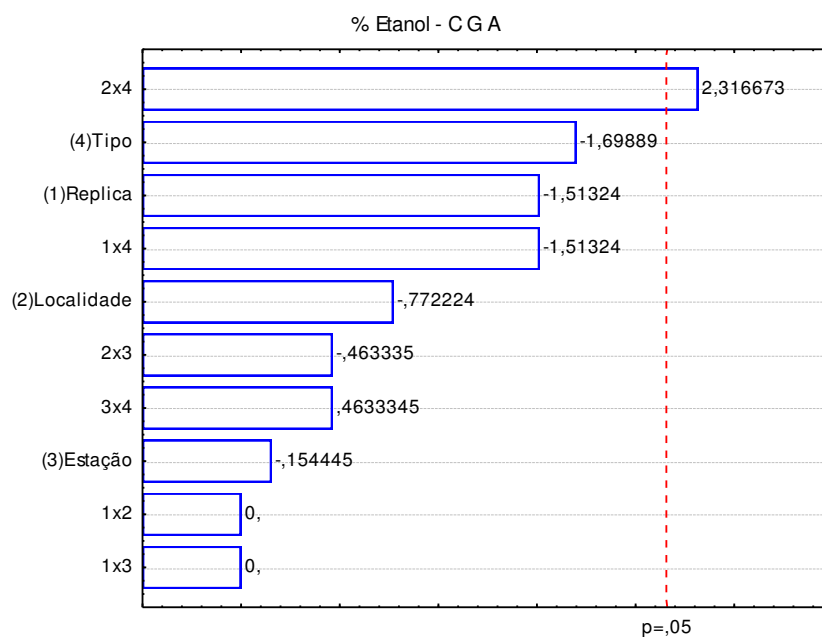
Com o estudo das influências das variáveis: localidade de coleta, estação do ano e tipo de gasolina sobre a variável de reposição ME da gasolina, verifica-se que os coeficientes mostrados na Tabela 12 indicam apenas tendências, o que pode influenciar numa possível NC, e está mais provável para a combinação (2x4), ou seja, localidade e tipo de gasolina.

Para a determinação de NC, os resultados apresentados no diagrama de Pareto, Figura 21 e pela (ANOVA) da Tabela 12, não há dados significativos de coeficientes estatísticos que indiquem que as combinações das variáveis em estudo neste trabalho não apresentam influências para adulterações na ME em CGA. Apenas a combinação de resultados (2x4) que apresenta o teste ( $F = 3,867303$ ) ao nível de confiança de 95%, indica uma tendência a NC de localidade e tipo, como já explicado. A combinação (3x4) estação e tipo, não apresenta qualquer indicação de NC, ou seja, a estação (verão ou inverno) com o tipo de gasolina (comum ou aditivada) não apresentam tendências de NC para ME.

#### 4.1.5 Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para % etanol em CGA

A Figura 22 apresenta o diagrama de Pareto obtido, que mostra os efeitos dos coeficientes em estudo para a resposta % etanol.

**Figura 22. Diagrama de Pareto para % de etanol na gasolina de CGA.**



É possível observar que apenas o efeito da interação 2x4 (localidade e tipo) foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

#### 4.1.6 Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes do % etanol em CGA

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA), para os valores do % etanol em CGA.

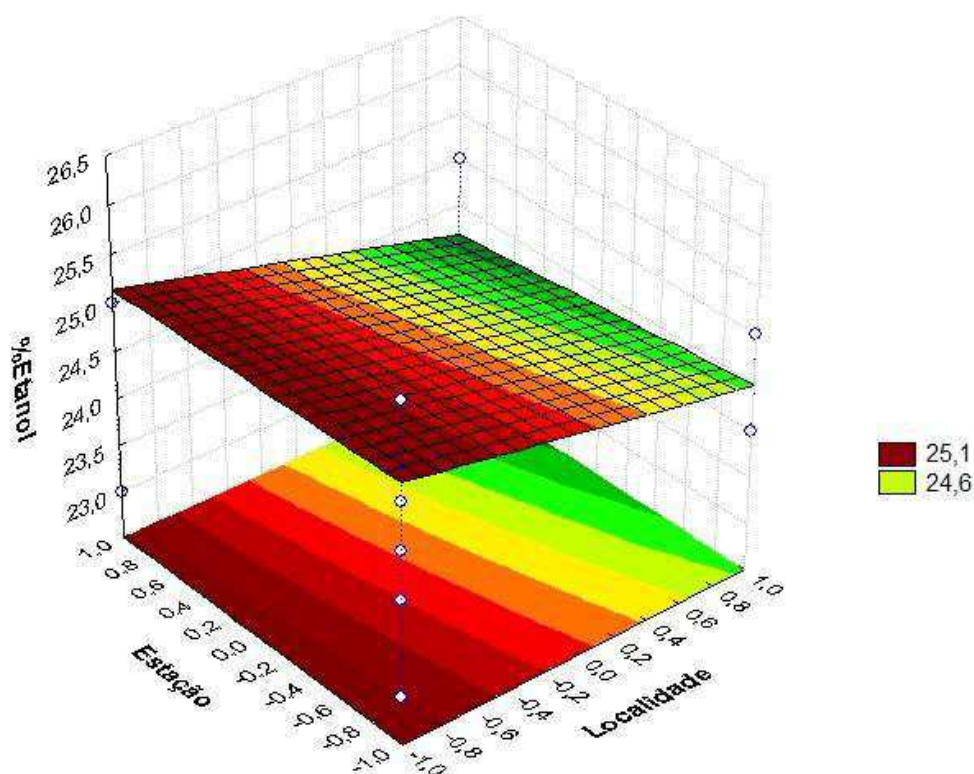
Tabela 13. Análise de variância (ANOVA) para os valores % etanol de CGA.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado da Média (QM)	Teste F
Réplica (1)	1,00000	1	1,000000	2,289908
Localidade (2)	0,26042	1	0,260417	0,596330
Estação (3)	0,01042	1	0,010417	0,023853
Tipo (4)	1,26042	1	1,260417	2,886239
1x2	0,00000	1	0,000000	0,000000
1x3	0,00000	1	0,000000	0,000000
1x4	1,00000	1	1,000000	2,289908
2x3	0,09375	1	0,093750	0,214679
<b>2x4</b>	<b>2,34375</b>	<b>1</b>	<b>2,343750</b>	<b>5,366972</b>
3x4	0,09375	1	0,093750	0,214679
Erro Puro	5,67708	13	0,436699	
<b>Total</b>	<b>11,73958</b>	<b>23</b>		

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da regressão obtida a partir dos valores experimentais foi de 52%. Pela Tabela 13, a combinação de coeficientes (2x4) localidade e tipo, mostra efeito significativo e importante, F calculado superior a F tabelado a 5% ( $p > 5$ ), por isto será apresentado à superfície de resposta.

A Figura 23 apresenta a superfície de resposta para % etanol na gasolina fixando a variável tipo no nível (-1), ou seja, gasolina tipo comum.

Figura 23 Superfície de resposta para % etanol de CGA.



A superfície de resposta obtida e mostrada na Figura 23 é para verificar tendências, pois o modelo de regressão ( $R^2$ ) dos dados experimentais do % etanol, nos vinte e quatro (24) experimentos, não é estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança.

Para observar tendências de não conformidades, ou seja, valores de % de etanol acima de 25%, a localidade fixada no nível (-1), amostra coletada no centro da cidade e tipo fixado em gasolina comum, para qualquer período de estação, inverno ou verão, o % etanol está um pouco acima de 25%.

#### 4.2 Estudo das amostras da Rodovia Federal BR 230 PB.

##### 4.2.1 Avaliação da influência das variáveis distância e tipo de gasolina sobre as respostas para massa específica e % de etanol na gasolina.

Estudo das NC ou tendências de NC das variáveis selecionadas sobre as respostas para ME e % etanol na rodovia federal BR 230 PB.

#### 4.2.2 Matriz com resultados do planejamento fatorial $2^2$ Rodovia Federal BR 230 PB.

A Tabela 14 apresenta a matriz de planejamento fatorial  $2^2$  com (03) três repetições (réplicas), no total de doze (12) amostras, para as variáveis dependentes (respostas) massa específica e % etanol nas amostras coletadas em postos da rodovia federal BR 230 PB.

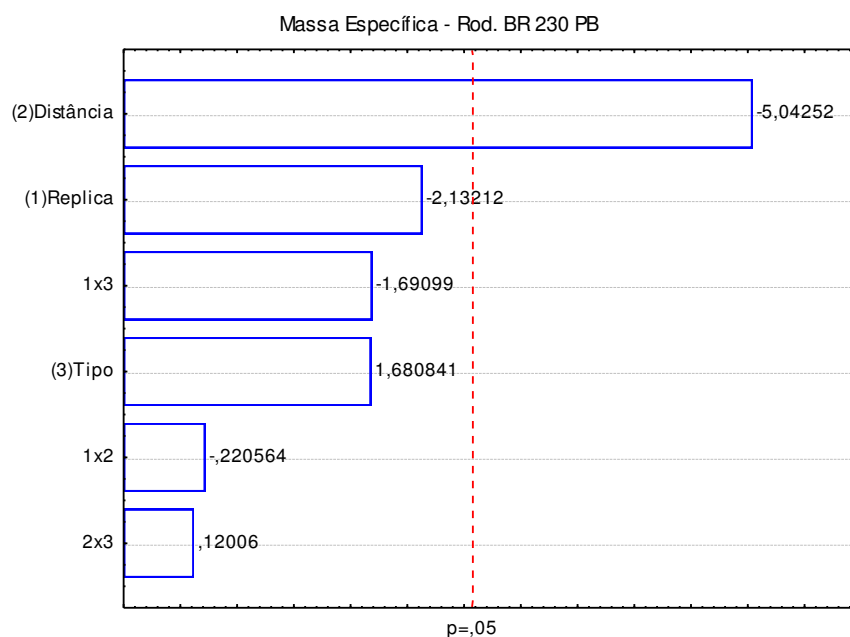
**Tabela 14. Resultados dos experimentos da matriz de planejamento fatorial  $2^2$  . 3 réplicas da gasolina da Rodovia Federal BR 230 PB.**

Ordem	Experimentos	Variáveis Independentes (Entrada)		Variáveis Dependentes (Respostas)	
		Distância	Tipo	Massa Específica (g/mL)	Etanol (%)
1	1	-1	-1	0,742	19
2	1	1	-1	0,733	20
3	1	-1	1	0,760	21
4	1	1	1	0,738	19
5	2	-1	-1	0,743	20
6	2	1	-1	0,731	21
7	2	-1	1	0,743	19
8	2	1	1	0,736	19
9	3	-1	-1	0,747	20
10	3	1	-1	0,725	18
11	3	-1	1	0,742	20
12	3	1	1	0,730	19

#### 4.2.3 Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para ME da Rodovia Federal BR 230 PB.

A Figura 24 apresenta o diagrama de Pareto obtido, que mostra os efeitos dos coeficientes em estudos para ME.

**Figura 24. Diagrama de Pareto para ME na gasolina da Rod. Federal BR 230 PB.**



Pelo diagrama de Pareto da Figura 24 para o resultado ME, observa-se que a variável independente (distância), foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

#### 4.2.4 Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes da ME da Rodovia Federal BR 230 PB.

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA), para os valores de ME na rodovia federal BR 230 PB.

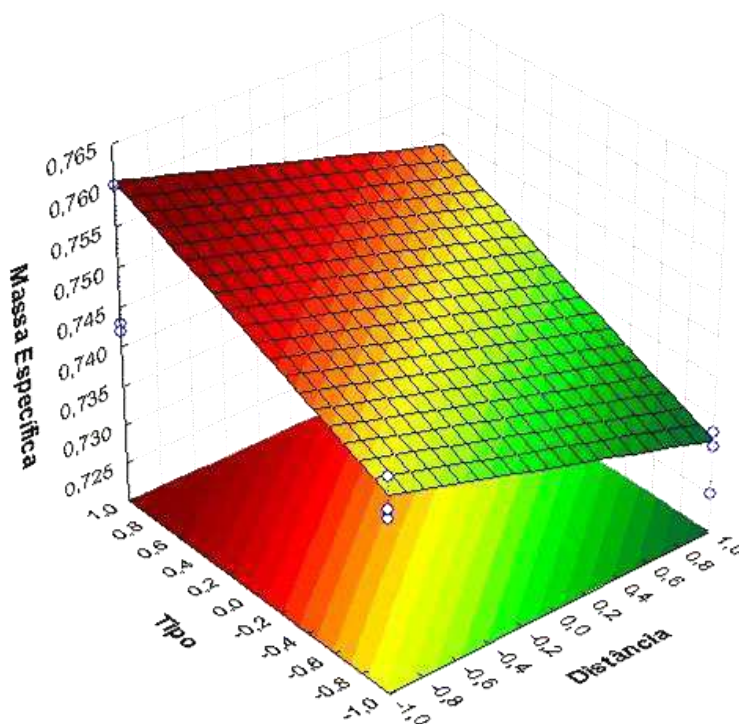
Tabela 15. Análise de variância (ANOVA) para os valores ME da Rodovia Federal BR 230 PB.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado da Média (QM)	Teste F
Réplica (1)	0,000105	1	0,000105	4,54595
<b>Distância (2)</b>	<b>0,000588</b>	<b>1</b>	<b>0,000588</b>	<b>25,42703</b>
Tipo (3)	0,000065	1	0,000065	2,82523
1 x 2	0,000001	1	0,000001	0,04865
1x3	0,000066	1	0,000066	2,85946
2x3	0,00000			
Erro (resíduo)	0,00011		5	0,000023
Total	0,00094		11	

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da regressão dos dados experimentais foi de 88%. A Tabela 15 da ANOVA apresenta os valores encontrados, destacando-se, em vermelho, o coeficiente significativo com teste ( $F = 25,42703$ ) superior ao  $F$  tabelado (5%, 1, 5), 22,78, ( $p > 5$ ), portanto, significativo ao nível de 95% de confiança.

Como o modelo da regressão linear matemático dos dados experimentais é estatisticamente significativo, pode-se construir a superfície de resposta para analisar os dados mostrados na Figura 25.

Figura 25. Superfície de resposta para ME da Rod. Federal BR 230.





A Equação (4.1) representa o modelo linear codificado da regressão dos dados experimentais para ME na rodovia federal BR 230 PB.

$$ME = 0,7464 - 0,0062 (D) + 0,0080 (T) + 0,0016 (D) (T) \quad (4.1)$$

Onde:

ME massa específica

D distância

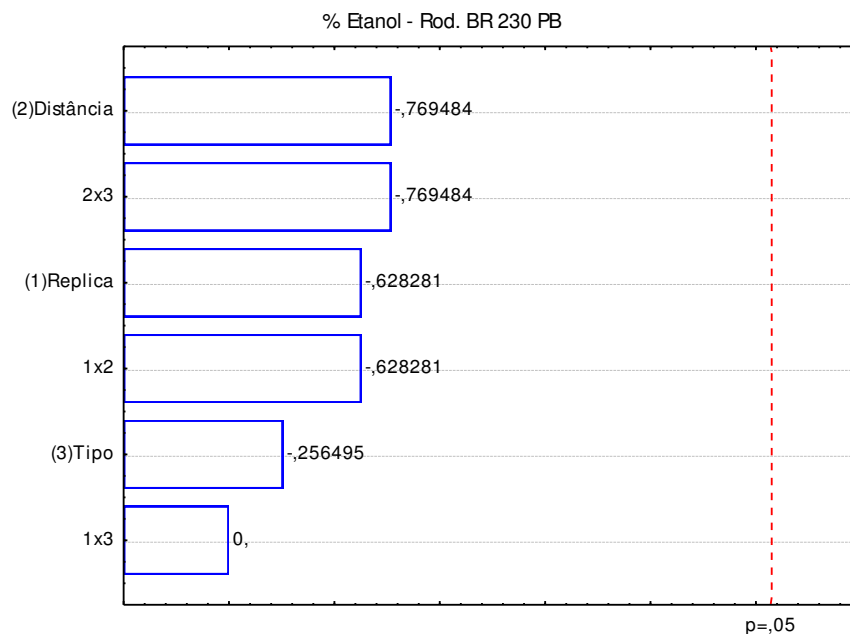
T tipo de gasolina

Observando-se a superfície de resposta da ME da rodovia, mostrada no gráfico da Figura 25, verifica-se que para os menores valores de ME, estão em geral na distância nível (+1) e tipo nível (-1), ou seja, no trecho de maior distância em relação ao marco zero; neste caso, o trecho entre CGA/Cajazeiras. Observa-se a mesma tendência em relação à gasolina tipo comum.

#### 4.2.5 Diagrama de Pareto com os efeitos da variável para % etanol da Rodovia Federal BR 230 PB

A Figura 26 apresenta o diagrama de Pareto resultante, que mostra os efeitos dos coeficientes em estudo para % etanol.

**Figura 26. Diagrama de Pareto para % etanol na gasolina da Rod. Federal BR 230 PB.**



Pelo diagrama de Pareto da Figura 26, verifica-se que o resultado apresentado para o % de etanol não foi significativo ao nível de 95% de confiança, ou seja, a possibilidade de NC para valores de % etanol não é significativo para as variáveis de saída distância (Cabedelo/CGA - CGA/Cajazeiras) e para o tipo de gasolina (comum ou aditivada).

#### 4.2.6 Análise de variância (ANOVA) para os coeficientes do % etanol da Rodovia Federal BR 230 PB

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA), para os valores do % etanol.

**Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) para os valores % etanol da Rodovia Federal BR 230 PB.**

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma dos Quadrados (SQ)</b>	<b>Graus de Liberdade (GL)</b>	<b>Quadrado da Média (QM)</b>	<b>Teste F</b>
<b>Réplica (1)</b>	0,500000	1	0,500000	0,557398
<b>Distância (2)</b>	0,750000	1	0,750000	0,476366
<b>Tipo (3)</b>	0,083333	1	0,083333	0,807788
<b>1 x 2</b>	0,500000	1	0,500000	0,557398
<b>1x3</b>	0,000000	1	0,000000	1,000000
<b>2x3</b>	0,750000	1	0,750000	0,476366
<b>Erro Puro</b>	6,333333	5		
<b>Total</b>	8,916667	11		

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da regressão dos dados experimentais foi de 29%. A Tabela 16 apresenta valores da análise de variância (ANOVA) para todos os coeficientes; observam-se valores de F estatisticamente não significativos. Portanto, quanto a esta variável de saída (% etanol), não existem indícios de NC.

#### 4.3 Considerações finais

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que não houve influência das variáveis estudadas sobre a gasolina testada na cidade de Campina Grande, observando-se apenas tendências, o que pode influenciar numa possível não conformidade (NC) que está mais para a combinação (2x4) referente à localidade e tipo.

Observa-se que a localidade do posto, estação do ano e tipo de gasolina não significou que houvesse indícios de NC para a qualidade da gasolina em relação à propriedade massa específica (ME) e % etanol na mistura etanol-gasolina.

Comparando com a ANP, para a cidade de Campina Grande, é possível afirmar que as variáveis pesquisadas, ou seja, localidade (centro ou periferia), estação do ano (verão ou inverno), e tipo (comum ou aditivada) não têm influência significativa de NC sobre a qualidade da gasolina pesquisada. Mesmo no caso do % de etanol, que fica um pouco acima de 25%, ou seja, no intervalo entre 25,0% e 25,5%, dentro portanto, da variação permitida na legislação vigente da ANP, que é de  $25\% \pm 1$ .

Com relação à qualidade da gasolina para as variáveis pesquisadas de distância e tipo conforme amostras coletadas na rodovia federal BR 230 PB em igual período entre

2010 e 2012, constatou-se, pela avaliação destas variáveis, a presença de não conformidade (NC) sobre os resultados da massa específica (ME). O resultado apresentado mostra que a variável independente “distância” foi estatisticamente significativa com o grau de confiança de 95%, apresentando uma regressão ( $R^2$ ) de 88%. Resultando no modelo matemático expresso pela Equação 4.1 [  $ME = 0,7464 - 0,0062 (D) + 0,0080 (T) + 0,0016 (D) (T)$  ] mostrado na Figura 25. Detectaram-se menores valores de ME, portanto (NC), fixados no nível (+1) CGA/Cajazeiras e nível (-1) gasolina comum.

Assim, é possível afirmar que a probabilidade de ocorrência de não conformidade para massa específica é maior quanto maior for à distância do posto em relação ao marco zero em Cabedelo - PB. A probabilidade de ocorrer esta adulteração acontece porque quanto maior a distância da cidade de Cabedelo maior a dificuldade da fiscalização por parte da ANP. Isto é um fato importante, que foi detectado por esta pesquisa e que merece uma atenção especial por parte da ANP.

Numa segunda discussão, é possível associar também as elevadas temperaturas da região de clima quente, que apresenta temperaturas médias de 35°C com ME (0,707 – 0,748 g/mL) no verão e no inverno de 25°C com ME (0,7159 – 0,7562 g/mL) , por conseguinte, altas temperaturas e solventes, corroboram a perda de massa, que comprometem a qualidade da gasolina na região e altera sua massa específica ME. Por isto, recomenda-se que, nas regiões de clima com temperatura elevadas, deve-se abastecer o veículo com gasolina preferencialmente antes de 8:00 h ou após as 19:00 h.

Para o % etanol na rodovia federal BR 230 PB, percebe-se, que não há tendência de não conformidade para as amostras de gasolinas comercializadas referentes à distância (Cabedelo/CGA e CGA/Cajazeiras), assim como no tipo da gasolina (comum e aditivada). Estes resultados estão relacionados às atuais condições econômicas e políticas dos períodos da pesquisa, onde a demanda do consumo do etanol, não apresentou índices motivadores de preços, que oscilou em valores elevados, ou seja, inferior a 30% do preço da gasolina. Assim, para o etanol com preço elevado de comercialização, não era conveniente a adulteração por este tipo de biocombustível.

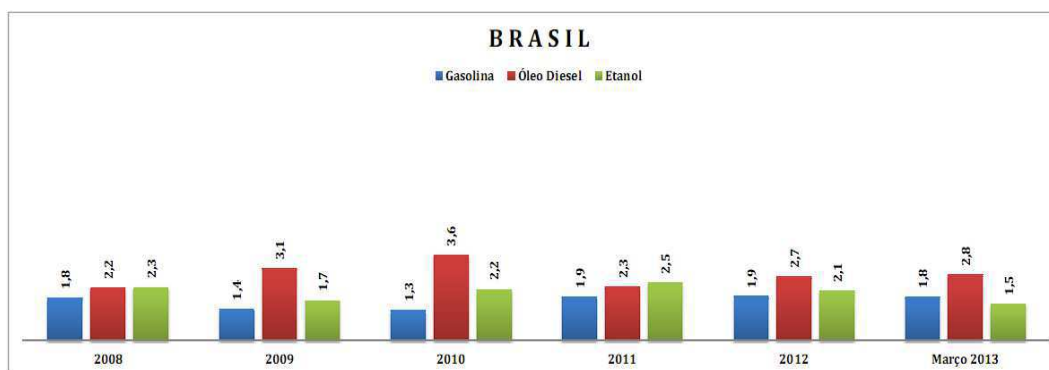
Finalizando, é possível concluir e afirmar que, na análise de resultados para a qualidade da gasolina de CGA, o resultado foi conforme, com influência moderada a (NC) apenas para ME nas amostras de postos do centro e para gasolina comum, independentemente da estação do ano (verão ou inverno), ficando dentro da média estabelecida pela legislação da ANP.

Para a rodovia, a análise mostra resultados de ME estatisticamente significativos, para as variáveis distância e tipo de gasolina (CGA/Cajazeiras e gasolina comum).

A comparação dos resultados obtidos nesta pesquisa com os da literatura científica não foi possível porque não se encontraram pesquisas semelhantes para outras localidades no Brasil. Isto mostra que este estudo é inédito no ambiente das universidades brasileiras.

Para ser possível uma comparação, foi pesquisado o boletim mensal de monitoramento da ANP (2013). A Figura 27 mostra a evolução anual estatística pela ANP para NC de três combustíveis líquidos: a gasolina, o óleo diesel e o etanol.

**Figura 27. Resultados anuais de não conformidade da gasolina brasileira.**

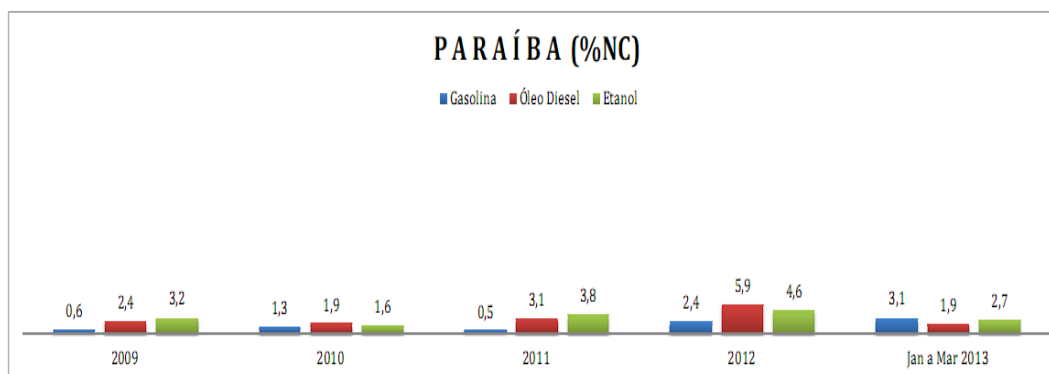


Fonte: ANP (2013).

Pela Figura 27, constata-se que, no Brasil, o indicativo estatístico de (NC) para gasolina foram respectivamente: No ano 2010 (1,3%), no ano de 2011 (1,9%), no ano de 2012 (1,9%), ou seja, uma variação da (NC) com uma média anual de (1,7%).

Para o mesmo período de 2010 até 2012, no estado da Paraíba, os dados apresentados no Boletim Mensal de Monitoramento de Combustíveis Líquidos Automotivos (BMMCLA) da ANP para março de 2013 são mostrados na Figura 28.

**Figura 28. Resultados anuais de não conformidade da gasolina no estado da PB.**



Fonte: ANP (2013).

Pela Figura 28, pode-se constatar que o estado da Paraíba apresentou indicativos estatísticos de (NC) para o ano de 2010 (1,3%), para o ano de 2011 (0,5%), e para o ano de 2012 (2,4%), ou seja, uma variação (NC) com uma média anual de 1,4%.

Comparando-se os resultados pelas variáveis obtidas para os três universos pesquisados: cidade de Campina Grande (CGA), rodovia federal BR 230 na Paraíba e estado da Paraíba pesquisado pela ANP, é possível concluir que não houve adulterações no % de etanol significativo estatisticamente em CGA e na rodovia federal BR 230 PB, e que os índices apresentados estão coerentes com os valores obtidos pela ANP.

Para os resultados da ME pelas variáveis pesquisadas, observa-se o comportamento com tendência de (NC) para a distância e tipo, apenas do trecho entre (CGA/Cajazeiras e gasolina comum).

Com relação à qualidade como um todo, é possível afirmar, comparando-se a qualidade da gasolina comercializada numa cidade (Campina Grande) x (rodovia federal BR 230 PB), a gasolina da rodovia apresenta maior possibilidade estatística para não conformidade. Esse é um resultado esperado e confirmado por esta pesquisa.

---

**Capítulo V**

**Conclusões**

---

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve, como objetivo, avaliar tendências a (NC) na qualidade da gasolina no estado da PB por meio da avaliação de amostras na cidade do porte médio de CGA e rodovia federal BR 230 PB. Para este fim, utilizou-se a aplicação do planejamento de experimentos, com base no método fatorial do modelo matemático linear e gráfico de superfície de resposta para analisar da influência dos fatores das variáveis pesquisadas nos ensaios para localidade, distância, estação, e tipo de gasolina. A (NC) da ME e % etanol, foram detectados com êxito pelo método experimental de proveta, segundo as normas ABNT NBR 7148:2000 e 13992:2008 respectivamente.

A utilização do método de planejamento fatorial aliado ao método de superfície de resposta, mostrou-se uma eficiente ferramenta para a avaliação dos coeficientes que exercem influência sobre a pesquisa. Além disso, observou-se que é possível a determinação simultânea da análise sobre gasolinas adulteradas de acordo com as condições de variáveis de entrada independentes para planejamento inicial de avaliação e monitoramento das amostras. Por meio, da análise de variância, pode-se afirmar que a combinação de fatores (2x4) localidade e tipo, apresentou uma tendência não significativa estatisticamente de (NC) para ME em CGA, e para % etanol, apenas o efeito da interação (2x4) (localidade x tipo) foi significativo, mas o modelo de regressão ( $R^2$ ) de 52% dos dados da matriz fatorial com vinte e quatro experimentos (24) não é estatisticamente significativo. Já para a rodovia federal BR 230 PB, obteve-se um fator significativo de (NC) da ME, apenas para o fator (distância) da amostra coletada, ou seja, adulteração por menores índices da ME estão em (CGA/Cajazeiras) com gasolina comum, mas para a (NC) de % etanol, não houve qualquer influência para a gasolina à distância (CGA/Cabedelo) e o tipo (comum ou aditivada).

Dentre as diferentes avaliações de adulterações no processo de análises, as amostras da gasolina de CGA apresentou uma tendência de um resultado um pouco melhor. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que as amostras da gasolina em CGA apresentaram tendências de NC dentro dos dados estatísticos médios da pesquisa no triênio (2010 - 2012) comparados a ANP de 1,7% (Brasil) e 1,4% (PB). Já na rodovia federal BR 230 PB, com o grau de confiança (95%) e regressão ( $R^2$ ) de 88% apresentou (NC) na ME pelo fator (distância), e para % etanol que não apresentou (NC) para a (distância ou tipo) de gasolina, é possível afirmar que a gasolina da rodovia é adulterada por ME.



Os resultados encontrados simultâneos para a determinação de adulterações de gasolina tanto na cidade de CGA e rodovia, estão dentro dos limites aceitáveis em nível de estatística nacional da ANP, que na comparação dos resultados da pesquisa com o (PMQC) da ANP, observou-se que houve uma concordância entre os valores encontrados de tendências pequenas de (NC) com a média próxima de ANP de próximo a (2%) sobre o triênio da pesquisa no limite aceitável de estatística tanto para a gasolina brasileira como na Paraíba. Assim, estes indicativos relevantes, corroboram esta conclusão de que a (NC) ou adulteração foi significativa, portanto, o fator distância, preconiza dificuldade em fiscalização, e o recomendável é o abastecimento automotivo na cidade.

#### 5.1 Sugestões para pesquisas futuras

- ✚ Detecção de NC da gasolina com coletas de amostras para as mesmas variáveis (localidade, estação, tipo e distância) em horário diurno;
- ✚ Desenvolver um sensor que substitua o teste de proveta para indicar % de etanol presente na gasolina e o valor real da massa específica na amostra que está sendo testada;
- ✚ Elaborar nova pesquisa que utilize matriz de ensaio experimental fatorial de  $2^3$  quantitativa com ponto central;
- ✚ Utilizar modelos matemáticos estatísticos de respostas com métodos triangular ou quadrático;
- ✚ Pesquisar amostras de combustíveis e biocombustíveis por análise estatística multivariada e ensaios por cromatografia e por ressonância magnética (RMN).

---

## **REFERÊNCIAS**

---

## REFERÊNCIAS

ANP. **Portaria N° 309**, DE 27.12.2001 - DOU 28.12.2001. REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 5/2001.

ANP. **Portaria MAPA. Resolução N° 7**, publicada no DOU 02 de Maio de 2010.

ANP. **Portaria MAPA. Resolução N° 678**, publicada no DOU 01 de Outubro de 2011.

ANP. **Boletim Mensal do Monitoramento do Combustível líquido Automotivo (BMMCLA)**, 2011.

ANP. **Boletim mensal de qualidade de combustível líquido automotivo (BMQCLA)**, março de 2013.

ABNT. **ABNT NBR 13992:2008. Gasolina Automotiva. Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)**, Rio de Janeiro, 2008.

ABNT. **ABNT NBR 7148:2001. Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método densímetro**, Rio de Janeiro, 2001.

BARBEIRA, P. J. S. Using statistical tools to detect gasoline adulteration. **Revista engenharia térmica**. Edição especial, p.48-50, 2002.

BARROS, NETO. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R.E.; **Como fazer experimentos**. 3ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.

BOX, G.E.P.; HUNTLE, W. G.; HUNTER, J.S. **Statistic for experiments**. New York, 1978.

BR-DISTRIBUIDORA. **Petrobrás Distribuidora S.A.** Disponível em: <[www.br.com.br](http://www.br.com.br)>. Acesso em: 16 de Março de 2013.

BURRI, J., CROCKET, R., HANY, R., et al., “Gasoline composition determined by H NMR spectroscopy”, Fuel, vol 83, 2 2004/1, pág.187-193,2004.

BUTTON, S. T.; **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Unicamp. 88 p. 2005.

DUAILIBE, ALLAN KARDEC. **Combustíveis no Brasil: desafios e perspectivas**. Editora Synergia e Centro de Estudos de Energia e Desenvolvimento (CEENDI), Rio de Janeiro, 2012.

FECOMBUSTÍVEIS. **Relatório Anual de vendas de combustíveis**,: Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/relatorio-2011/gasolina/de-volta-ao-topo.html> : Acesso em: 17/08/2011. 2011.

FLUMIGNAN, D. L.; SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; BORALLE, N.; OLIVEIRA, J. E. **Multivariate calibrations on <sup>1</sup>H NMR profiles for prediction of**

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Inglês (EUA)

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Inglês (EUA)

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Inglês (EUA)

**physicochemical parameters of Brazilian comercial gasoline.** Journal Fuel. v.99, p.180-187, 2012.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Inglês (EUA)

**GONÇALO, A. C. Estudo da eficiência de novos aditivos na gasolina através da cromatografia gasosa.** 2004, Monografia (Departamento de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 64 f. 2004.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Inglês (EUA)

**HEYWOOD, J. B. Internal combustion engine fundamentals,** Mcgraw-hill, 1988.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman

**MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. Chemometrics: a textbook,** Elsevier, NY 3<sup>a</sup> ed., 1990.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman

**MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of experiments.** 7<sup>th</sup> Edition. ed. [S.I.] John Wiley and Sons, Inc, 2009.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Português (Brasil)

**NASCIMENTO, E. C. L. Um fotômetro microcontrolado LED-NIR, portátil e de baixo custo para análise screening de gasolinas tipo C.** Tese (Programa de Pós Graduação em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 92 f. 2008.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Português (Brasil)

**RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos & otimização de processos.** 2<sup>a</sup> Edição, Campinas, SP, 2009.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Português (Brasil)

**SILVA, J. A.; DAMASCENO B. P. G. L.; SILVA, F. L .H.; MADRUGA, M. S. SANTANA, D. P.;** Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova.** V.31, n.5, p.1073-1077, 2008.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Português (Brasil)

**SILVA, R. O. Discriminação quiral por RMN de Se, caracterização da transição sol-geç por DOSY P e extensão da DOSY para SE e Te.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 86 f. 2004.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Negrito, Português (Brasil)

**SOUZA, A. M. D., Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanques.** Dissertação (Mestrado Engenharia ambiental). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 141 f. 2004.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Português (Brasil)

**TAKESHITA, V. E. Adulteração de gasolina por adição de solventes análise dos parâmetros físico-químicos,** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 113 f. 2006.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman, Português (Brasil)

**VALLE, M. L.M., Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes.** Publit Soluções Editoriais, Rio de Janeiro, 2007.

**WIEDMANN, L.S.M., Curso em qualidade de combustíveis automotiva: Cromatografia gasosa e espectrometria da massa na caracterização da gasolina.** In: 2<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, Anais... Rio de Janeiro, 2003.

**Formatado:** Fonte: (Padrão) Times New Roman

---

**ANEXOS**

---

**Anexo A.** Adaptada da especificação ANP para gasolina tipo C pelas Portarias da ANP nº 309:2001 de Regulamento Técnico nº 7/2011.

PADRÃO	UNID	ESPECIFICAÇÃO	OBJETIVO	MÉTODO / NORMA	NORMAS: ABNT NBR/ASTM
Teor de Metanol Máx.	% Vol.	0,5	Delimitar a máxima do Metanol	Cromatografia	-
Cor	0	De incolor alaranjada (se isenta de Corante) permitido no valor máx. 50 ppm	Delimita máx, de substância em suspensão	14954	D4176
Aspecto	0	Límpido e isento de impurezas	Indica a presença de contaminantes	14954	D4176
AEAC	Vol.	20 ± 1	A NC de adição de etanol, altera a octanagem e eleva a emissão de poluentes	Cromatografia	13992
Massa Específica (a 20 °C)	kg/m <sup>3</sup>	Intervalo Típico de (740 e 776)	Indicativo de eventual NC com gasolina mais leve ou pesada	7148 / 14065	D1298 / D4052
Destilação	-	-	-	-	-
10% Evaporado Máx.	°C	65	Indicativos de medição e volatilidade da gasolina. São as curvas de destilação da gasolina.	9619	D86
50% Evaporado Máx.		80			
90% Evaporado Máx.		190			
PFE Máx.		220			
Resíduo Máx.	% Vol.	2			
Nº de Octano - MON Mín. Octanagem em Cond. severas	0	82	Número indicativo da Gasolina. Resiste a detonação	-	D2700
Índice Antídetonante IAD - Mín.	87	87	Mede o desempenho real da gasolina. Média MON/RON	-	D2699 D2700

Continua...

PADRÃO	UNID	ESPECIFICAÇÃO	OBJETIVO	MÉTODO / NORMA	NORMAS: ABNT NBR/ASTM
Pressão de Vapor (a 37,8 °C)	Kpa	69	Avalia a tendência de evaporar a gasolina. Favorece a partida do motor.	14149 14156	D4953; D1590; D5191; D5482 D6378
Goma Atual Lavada Máx.	mg/ 100 mL	5	Reação natural entre olefinas, ar e calor, pode provocar gomas (depósitos e obstruções)	14525	D381
Período de Indução (a 100 °C)	min	360	Indicativo do período de estocagem da gasolina	14478	D525
Corrosividade ao Cobre (a 50 °C) 3hs Máx.	–	1	Avalia a eventual corrosão as partes metálicas do motor	14359	D130
Enxofre, teor Máx. de massa	mg/ kg	800	Deteriora o óleo lubrificante, corrói o motor e emite gases tóxicos.	14533	D1266; D2622; D3120; D4294 D5453
Benzeno, teor Máx. do Vol.	% Vol.	1	Emite gases tóxicos.	–	D3606B D5433 D6277
Chumbo, teor Máx.	g/L	0,005	Proibida a adição na gasolina. Super tóxico. Destroi catalisadores.	–	D3237
Aditivos	–	–	Utilização conforme regulamentação	–	–
Hidrocarbonetos			Compostos controladores à emissão		
Aromáticos, Máx.	% Vol.	45	de gases e inibe a adição de solventes a gasolina.	14932	D1319
Olefínicos, Máx.	% Vol.	30	Favorece a partida		

Fonte: Adaptado Resolução ANP 309 (2001).

**Anexo B.** Modelo de Formulário para Registro de Análise da Qualidade feito pelo posto revendedor de combustível.

RAZÃO SOCIAL DO POSTO REVENDEDOR:					
CNPJ DO POSTO REVENDEDOR:					
ENDEREÇO DO POSTO REVENDEDOR:					
BAIRRO:		CIDADE/ESTADO:			
DADOS DE RECEBIMENTO					
Produto					
Volume recebido (litros)					
Data da coleta					
Distribuidor					
CNPJ do Distribuidor					
Transportador					
CNPJ do Transportador					
Nota Fiscal do Produto					
Placa do Caminhão/Reboque					
Nome Motorista					
RG do Motorista					
Nome do Analista					
RESULTADOS DA ANÁLISE					
Aspecto					
Cor					
Massa Específica a 20°C					
Teor de álcool na Gasolina					
Teor Alcoólico no AEHC					

Responsável pelo preenchimento: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_



**Anexo C** - Formulário de etiqueta para acondicionamento de amostra testemunho da gasolina pelos postos revendedores de combustíveis.

<b>AMOSTRA – TESTEMUNHO</b>	
PRODUTO:	DATA DA COLETA:
NÚMERO DO LACRE:	
DISTRIBUIDOR:	
CNPJ DO DISTRIBUIDOR:	
Nº DA NOTA FISCAL DE RECEBIMENTO:	
TRANSPORTADOR:	
CNPJ DO TRANSPORTADOR:	
NOME DO MOTORISTA:	
Nº DO RG DO MOTORISTA:	
PLACA DO CAMINHÃO-TANQUE/REBOQUE:	
RAZÃO SOCIAL DO POSTO REVENDEDOR:	
CNPJ DO POSTO REVENDEDOR:	
RESPONSÁVEL PELO RECEBIMENTO:	
ASSINATURA DO MOTORISTA:	
ASSINATURA DO RESPONSÁVEL PELO RECEBIMENTO:	

**Anexo D.** Cópia adaptada da ABNT NBR 13992:2008.

---

**ABNT NBR 13992:2008**

Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC).

---

**1. Escopo**

Prescreve o método para determinação do % AEAC, na faixa de 1% a 100% em volume, para gasolinas automotivas tipo C. Outros álcoois presentes na amostra devem ser computado como AEAC.

---

**2. Reagentes**

NaCl (PA) , H<sub>2</sub>O destilada e solução aquosa de NaCl a 10% m/v.

---

**3. Aparelhagem**

Proveta de vidro (100 m/L) graduada com subdivisões de (1 m/L), com tampa e boca esmerilhada e calibrada nos pontos de (50, 60, 65, 70 e 100 m/L).

---

**4. Procedimento**

- 4.1 Coloca – se 50 m/L de gasolina na proveta ( limpa e seca).
  - 4.2 Adiciona – se 50 m/L de solução aquosa NaCl para completar 100 m/l.
  - 4.3 Tampar proveta e inverter por 10 vezes para extrair o álcool.
  - 4.4 Colocar proveta em superfície plana plana e nivelada.
  - 4.5 Deixar em repouso por 10 minutos para permitir a separação de fases.
  - 4.6 Anotar o volume final da fase aquosa (m/L) com aproximação de 0,5m/L.
  - 4.7 Corrigir os volumes conforme certificado de calibração da proveta.
- 

**5. Expressão dos resultados**

- 5.1 Calcular o teor de AEAC presente na amostra com a Equação: % AEAC = [(A-50) x 2]+1].
  - 5.2 Expressar o resultado em número inteiro.
  - 5.3 Quando a diferença (A-50) for inferior a 0,5 m/L, registrar o resultado como menor ou igual 1% de volume.
- 

**6. Precisão****6.1 Repetitividade (r)**

Diferença entre resultados de ensaios sucessivos, obtidos pelo mesmo operador, com a mesma aparelhagem, sob condições constantes de operação e em amostras idênticas, com a execução correta e normal deste método, pode exceder o valor da Tabela 1 somente em um caso em 20.

**6.2 Reprodutibilidade (R)**

Diferença entre dois resultados de ensaios, individuais e independentes, obtidos por operadores diferentes, trabalhando em laboratórios distintos e em amostras idênticas, com a execução correta e normal deste método, pode exceder o valor da Tabela 1 somente em caso de 20.

Tabela 1 Precisão : Repetitividade (% volume) (1) e Reprodutibilidade (% volume) (2)


---

---

## APÊNDICES

---

## Apêndice 1 .Boletim de coleta e análise das amostras individuais. DOC LEMTQC01 .

 <b>AMOSTRA INDIVIDUAL - Posto Revendedor de Combustíveis</b> LAB. EXPERIMENTAL DE MÁQUINAS TÉRMICAS - DOC - LEMTQC01		Check - List (Pós - Graduando)	/ /		
		Chefe do Laboratório	Prof. Dr. Marcelo Grillo		
<b>1 - DADOS CADASTRAIS DO POSTO COMBUSTÍVEL</b>					
Nome Fantasia:		Bandeira atual:	Sentido na BR:		
Localização na BR (GPS):		Horário da Coleta:	Data da Coleta:		
Valor comercial RS:		Código de Identificação do Posto :			
<b>4 - EQUIPAMENTOS OBRIGATORIOS</b>					
ITEM	LEGISLAÇÃO	SITUAÇÃO	ITEM	LEGISLAÇÃO	SITUAÇÃO
a) Proveta de 100ml	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	i) Tabela Conv. Densidade p/ Deriv. de Petróleo	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
b) Proveta de 1000ml	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	ii) Tabela Conv. Densidade p/ Alcool	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
c) Densímetro p/ Derivados de Petróleo de 0,700 / 0	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	k) Solução Aquosa de Cloreto de Sódio a 10% (100g de sal para cada litro de água)	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
d) Densímetro p/ Derivados de Petróleo de 0,750 / 0	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO			
e) Densímetro p/ Derivados de Petróleo de 0,850 / 0	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	l) Termômetro nas Bombas de AEHC	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
f) Dens. Esp. Alcool Etílico e Mst. c/ Água de 0,750	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	m) Med. Vol. 20L Aferida p/ INMETRO	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
g) Dens. Esp. Alcool Etílico e Mst. c/ Água de 0,800	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	n) Régua Med. ou Equip. Metroológico p/ Tanques	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
h) Termômetro p/ Derivados de Petróleo de -5° C/-	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO	o) Balança p/ Aferição de Peso do GLP	Res. ANP 09	( ) SIM ( ) NÃO
<b>RESULTADOS DA ANÁLISE</b>					
ITEM					
ASPECTO					
COR					
MASSA ESPECÍFICA A 20°C					
TEOR DE ALCOOL NA GASOLINA					
TEOR ALCOÓLICO NO AEHC					
<b>OBSERVAÇÕES</b>					

Pós - Graduando

Chefe do Laboratório

