



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

QUALIDADE DA GASOLINA: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLVENTES HIDROCARBÔNICOS NOS PERFIS CROMATOGRÁFICOS

Larissa Silveira Moreira¹, Luiz Antônio d'Avila², Débora de Almeida Azevedo¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Centro de Tecnologia- Bl A -Sala 603-Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, larissa@iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Processos Orgânicos, Centro de Tecnologia- Bl E -Sala 201-Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, davila@eq.ufrj.br

Resumo – Nos últimos anos, constantes denúncias de adulteração da gasolina brasileira pela adição de solventes orgânicos vem sendo observadas. A adição destes gera evasão fiscal (devido a sua menor tributação), concorrência desleal entre distribuidores (pelo aumento artificial das margens de lucro), além de danos aos motores e meio ambiente. Os solventes utilizados nesta prática são os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, usados comercialmente como solventes de tintas, resinas, querosenes, etc. Neste projeto, estudou-se o perfil cromatográfico de várias amostras oriundas de refinarias (referência), dopagem em laboratório (referência de adulteração) e postos de abastecimento (Estado do Rio de Janeiro), podendo-se visualizar as alterações encontradas em cada caso. A detecção de hidrocarbonetos alifáticos pesados é facilmente percebida, já que estes compostos não são constituintes originais da gasolina. Em relação aos compostos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos leves, o mesmo não se pode afirmar, já que ambos fazem parte da composição original da gasolina. Com isto, a detecção é bem mais difícil, mas ainda assim possível quando se encontra adulterantes com percentagens superiores a 5,5% de contaminação para hidrocarbonetos aromáticos e elevados valores (28%) para hidrocarbonetos alifáticos leves.

Palavras-Chave: Gasolinas, Adulteração, Solventes Orgânicos

Abstract – The addition of organic solvents (heavy aliphatic, light aliphatic and aromatic hydrocarbons) in Brazilian gasoline is unfortunately very frequent, and this illicit practice has not been guaranteed gasoline quality. Gas Chromatography (GC) was used as a procedure to improve the detection of adulterated gasoline. The results show that adulterated samples and also the type of organic solvent used can be detected by comparison of chromatographic profiles (standard samples versus adulterated samples). Though, by a single GC analysis it is possible to detect a solvent adulterated gasoline, and so to decrease the number of adulterated samples approved as presenting good quality.

Keywords: Gasoline, Adulteration, Organic Solvents

1. Introdução

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de quatro a doze átomos de carbono e tendo pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínicas, naftênicos e aromáticos, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados.

As gasolinas automotivas classificam-se nos tipos A e C. A gasolina tipo A é aquela obtida nas refinarias sem adição de componentes oxigenados, e a gasolina tipo C é aquela constituída de $76 \pm 1\%$ de gasolina A e $24 \pm 1\%$ de álcool etílico anidro combustível (Barbeira, 2002).

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade, tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis.

A gasolina é o segundo combustível mais consumido no país, e o campeão no que se diz respeito a prática de adulteração. É o responsável por grande parte do lucro, pois seu valor de compra é muito superior ao valor dos outros combustíveis (diesel, álcool, etc) (www.anp.gov.br).

A prática de adulteração tem como principais conseqüências: concorrência desleal (entre postos e distribuidoras), evasão fiscal (menor arrecadação de tributos), danos ao meio ambiente e ao motor dos veículos.

Nos últimos anos, constante denúncia de adulteração da gasolina brasileira pela adição de solventes vem sendo observada. A fraude não é facilmente coibida, já que muito dos solventes adicionados fazem parte da composição original da gasolina, sendo assim difícil de detectar. Os solventes mais utilizados em fraudes são: Xileno, Tolueno, Benzeno, Hexano, Querosene, Aguarás Mineral entre outros.

Na literatura encontramos muitos artigos referentes à análise de gasolinas e derivados do petróleo pela técnica de cromatografia gasosa (Durand et al., 1987; Mann, 1987; Mocsáry et al., 2000). Em nosso caso esta técnica é utilizada uma melhor detecção de gasolinas adulteradas, assim como o tipo de solventes utilizados para a prática de adulteração.

2. Objetivos

Estudar a influência da adição de solventes orgânicos na gasolina, através do estudo do comportamento cromatográfico de seus constituintes, tendo como padrão gasolinas de referência oriundas de refinarias. Efetuar análises físico-químicas em todas as amostras de gasolinas, visando comparar os resultados obtidos com os valores encontrados nas especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP). Aplicar análise estatística (análise *clusters*) a todas as amostras com o intuito de se poder inferir a real causa de adulteração (tipo de solvente utilizado).

3. Experimental

3.1. Preparação das Amostras

Primeiramente, foram preparadas em laboratório, 22 amostras constituídas de uma variação de 39% - 78% de gasolina tipo A (oriunda de refinaria), 22% de álcool etílico e uma variação de 0% - 39% de solventes orgânicos dos tipos hidrocarbônicos alifáticos leves, pesados e aromáticos. As composições das amostras estão detalhadas na Tabela 1. Um outro grupo de 21 amostras de gasolina, foi oriundo de diferentes postos de abastecimento do Estado do Rio de Janeiro. Ao total foram analisadas 43 amostras.

Tabela 1. Amostras referentes aos experimentos 1-22, preparadas à partir da mistura de gasolina tipo A mais álcool etílico e solventes.

EXPERIMENTO	GASOLINA	SOLVENTE HIDROCARBÔNICO LEVE (%)	SOLVENTE HIDROCARBÔNICO AROMÁTICO(%)	SOLVENTE HIDROCARBÔNICO PESADO (%)	ALCOOL ETÍLICO (%)
1	X	0	0	0	22
2	X	0	0	39	22
3	X	0	39	0	22
4	X	0	19,5	19,5	22
5	X	39	0	0	22
6	X	19,5	0	19,5	22
7	X	19,5	19,5	0	22

8	X	13	13	13	22
9	Y	0	0	0	22
10	Y	0	0	39	22
11	Y	0	39	0	22
12	Y	0	19,5	19,5	22
13	Y	39	0	0	22
14	Y	19,5	0	19,5	22
15	Y	19,5	19,5	0	22
16	Y	13	13	13	22
17	X	28	5,5	5,5	22
18	X	5,5	28	5,5	22
19	X	5,5	5,5	28	22
20	Y	28	5,5	5,5	22
21	Y	5,5	28	5,5	22
22	Y	5,5	5,5	28	22

3.2 Análise das Amostras

Todas as 43 amostras foram analisadas por seus parâmetros físico-químicos: Motor Octane Number (MON), Research Octane Number (RON), Índice Antidetonante (IAD), Porcentagem de destilação (10%, 50%, 90% e ponto final de ebulição), Porcentagem de benzeno, Cor, Aspecto, e os resultados obtidos foram comparados com os limites permitidos da portaria no 309 da Agência Nacional de Petróleo. Além destas análises, as amostras foram analisadas pela técnica físico-química de Cromatografia Gasosa.

3.3 Análise Estatística dos dados

As análises estatísticas multivariadas de classificação (*Cluster Analysis*) foram realizadas através do software *Statistica* versão 99, no qual se utilizou o método do vizinho mais distante.

4. Resultados

Com a comparação dos perfis cromatográficos gerados, podemos diferenciar amostras adulteradas e não adulteradas, assim como identificar o tipo de solvente utilizado.

Na Figura 1 pode-se observar a diferença no perfil cromatográfico em relação a uma amostra oriunda de refinaria (A), uma amostra adulterada com solventes hidrocarbonetos alifáticos pesados (B), uma amostra adulterada com solventes hidrocarbonetos aromáticos (C) e amostra adulterada com solvente hidrocarboneto alifático leve (D).

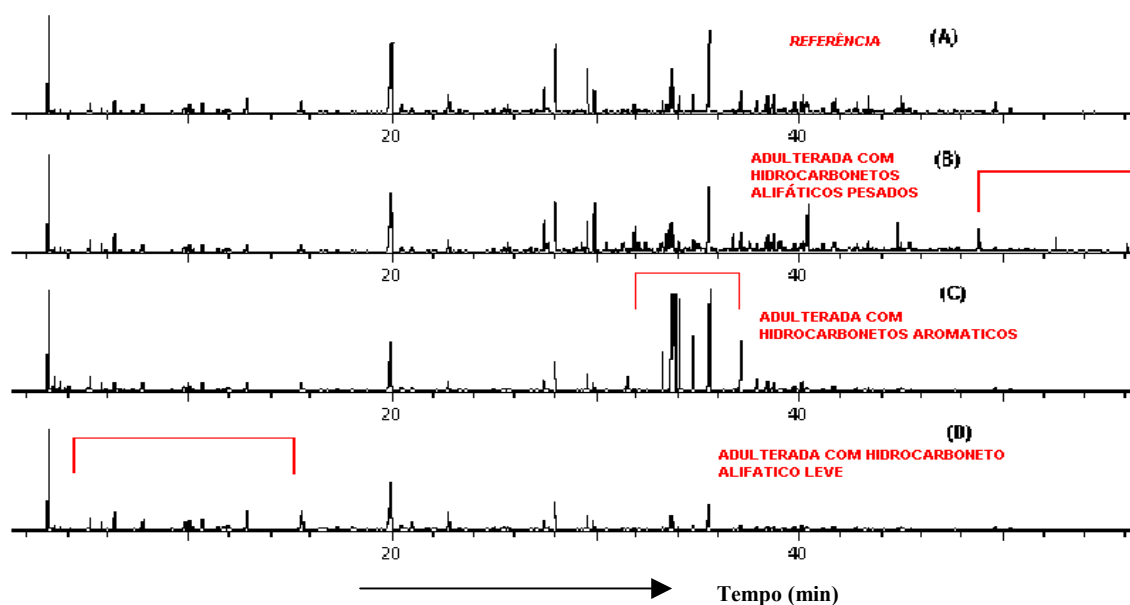


Figura 1: Perfis cromatográficos de gasolinas de referência e dopadas em laboratório.

Na Figura 2, observa-se o perfil cromatográfico de amostras oriundas de postos de abastecimento do Estado do Rio de Janeiro e constata-se os possíveis tipos de solventes utilizados: mistura de solventes hidrocarbônicos leves e aromáticos (A), solventes hidrocarbônicos alifáticos pesados (B) e solventes hidrocarbônicos aromáticos (C).

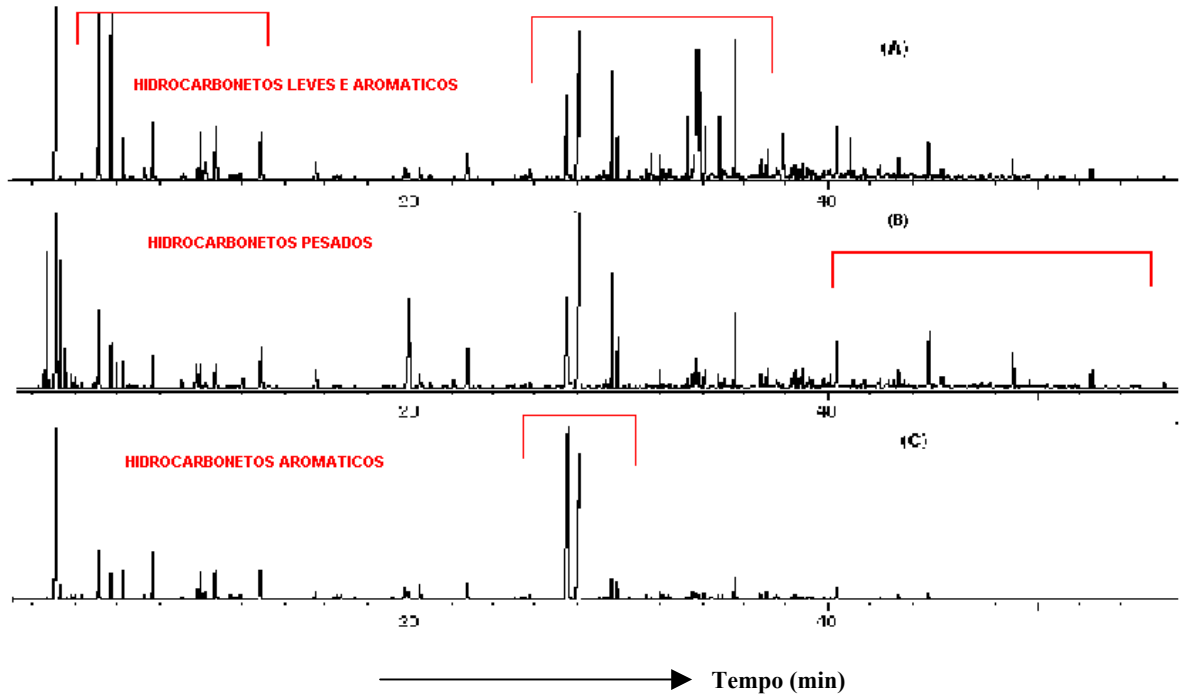


Figura 2: Perfis cromatográficos de gasolinas oriundas de postos de abastecimento.

Com a análise estatística de dados observou-se como é difícil pelos atuais parâmetros distinguir amostras não adulteradas das adulteradas por solventes hidrocarbônicos alifáticos leves e suas misturas com solventes hidrocarbônicos aromáticos, Figura 3 (grupo 4).

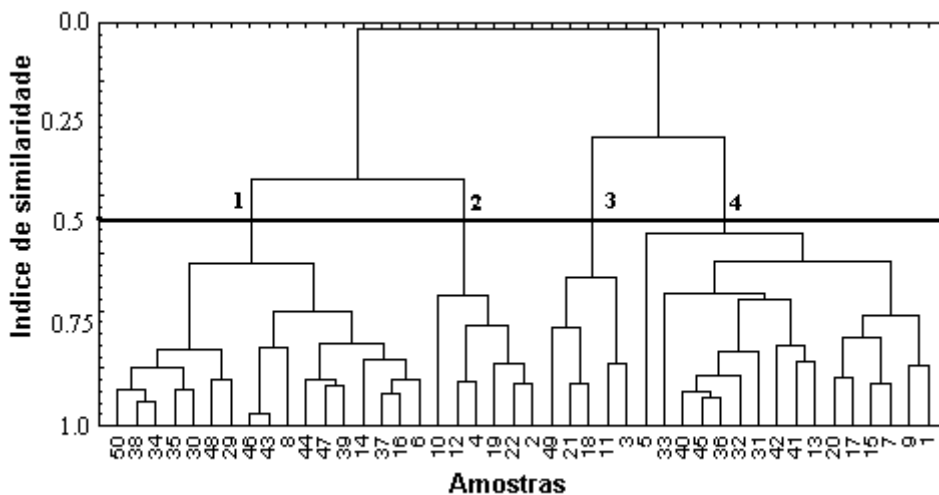


Figura 3: Dendrogramas (*Análise de Cluster*) referentes às amostras adulteradas em laboratório e as oriundas de postos de abastecimento do Estado do Rio de Janeiro, representados por quatro grupos distintos.

Por outro lado, esta adulteração é facilmente detectada pelos perfis cromatográficos, Figura 4, em que se observam gasolinas oriundas de refinarias (A e B), gasolinas adulteradas com solventes hidrocarbônicos leves e aromáticos (C,D,E e F).

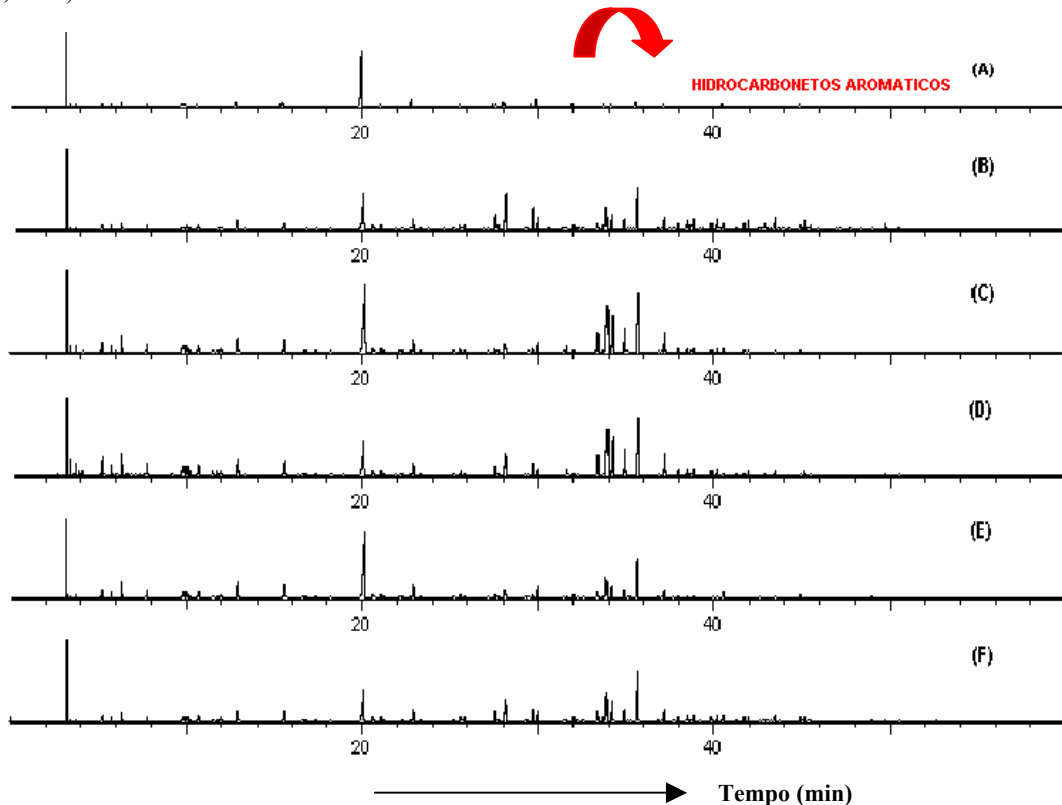


Figura 4: Perfis cromatográficos referentes ao grupo 4 da análise estatística.

5. Conclusões

A detecção de hidrocarbonetos alifáticos pesados é facilmente percebida, já que estes compostos não são constituintes originais da gasolina. A detecção dos compostos aromáticos (abaixo 6%) e hidrocarbonetos alifáticos leves não são facilmente percebidas, já que ambos fazem parte da composição original da gasolina, assim como a mistura dos mesmos compostos. A confecção de um banco de dados de perfis cromatográficos (incluindo todas as gasolinas de referências comercializadas no Brasil), poderia, através de comparação destes perfis, analisar amostras consideradas previamente duvidosas quando pelos atuais parâmetros da ANP, ou até mesmo em um futuro próximo ser utilizada como único parâmetro e extinguir de vez esta prática ilegal.

6. Agradecimentos

Agência Nacional de Petróleo (ANP) e Industria Química - Carbono S.A.

7. Referências

- BARBEIRA, P. J. S. Using statistical tools to detect gasoline adulteration. *Eng. Term.*, v. 2, n. 2, p.48-50, 2002.
- DURAND, J. P., BOSCHER, Y., PETROFF, N., BERLHELIN, M. Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. *J. Chrom.*, n. 395, p.229-240, 1987
- MANN, D. C. Comparison of automotive gasolines using capillary gas chromatography I: Comparison methodology. *JFSCA.*, v.32, n.3, p.606-615, 1987.

MOCSÁRY, E. N., TOLVAJ, K., JUHÁSZ, M. Identification of compounds in gasoline range mixtures using combined group – Type and capillary GC separation. *Chrom. Suppl.*, v.51, p. s-261 – s-266, 2000.
<www.anp.gov.br>, acesso em 10 dezembro de 2002.