



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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLVENTES NA QUALIDADE DE GASOLINAS BRASILEIRAS ATRAVÉS DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS

Luiz Antonio d'Avila¹, Erika Christina Ashton Nunes Chrisman^{1,2}, Absai da Conceição Miranda^{1*}, Cynthia Lima Silva^{1*}, Daniel Henriques Mesquita Lage^{1*}, Felipe Rolim Neves^{1*}, Fernanda Ribeiro da Silva^{1*}, Renata Gerszt^{1*}, Renato Moutinho da Rocha^{1*},

¹ 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

² Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Antiga Rodovia Rio – São Paulo Km 47 – Seropédica- Rio de Janeiro

* Alunos de Graduação em 2001/2º período, Disciplina Desenvolvimento de Processos I, Departamento de Processos Orgânicos da Escola de Química da UFRJ

Resumo – Foram utilizadas duas gasolinas A, etanol e três solventes comerciais, do tipo alifático leve, aromático e alifático pesado e foi realizado Planejamento de Experimentos, visando análise fatorial e de misturas, pelo Software Design-Expert 6.01, que gerou uma matrix de experimentos com 22 amostras, contendo gasolinas, deliberadamente adulteradas com até 39 % dos solventes. Constatou-se que as gasolinas poderiam ser adulteradas, com misturas ternárias e binárias desses solventes e permanecerem dentro das especificações de octanagem (MON e IAD) e da curva de destilação, estabelecidas pela Legislação Brasileira. Não foi possível adulterar ambas as gasolinas e mantê-las dentro das especificações com apenas um dos três solventes estudados. Esses dados confirmam outros resultados da análise de clusters e perfil cromatográfico, envolvendo a mesma matriz de amostras. Também confirmam a necessidade de testes complementares aos ensaios de especificação, tais como os de cromatografia gasosa, espectrometria de massas, análise de marcadores, entre outros, em curso no Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis, promovido pela Superintendência da Qualidade de Combustíveis da ANP.

Palavras-Chave: Gasolinas, adulteração, Solventes, Quimiometria, Planejamento de Experimentos

Abstract Were used two type A gasolines, ethanol and three commercial solvents such as light and heavy aliphatics and aromatic. An experimental planning, that aimed at factorial and mixture analysis, done on Software Design-Expert 6.01, generated a matrix of experiments with 22 samples, containing deliberately adulterated gasolines with up to 39% of solvents. The gasolines could be adulterated with binary and ternary mixtures of those solvents and still be in the octane specifications (MON and IAD) and distillation curve, established by Brazilian Legislation. It was not possible to adulterate both gasolines and keep them in the specifications with only one of the three studied solvents. These informations confirm other results of cluster analysis and chromatographic profile involving the same sample matrix. They also confirm the need of tests as complements to the specifications essay, such as those of gas chromatography, mass spectrometry, tracer analysis, among others that are run in the Fuel Quality Monitoring Program, sponsored by the Fuel Quality Superintendency of ANP.

Keywords: gasolines, adulteration, solvents, chemometry, experimental planning

1. Introdução

A adulteração de gasolina pela adição de solventes comerciais tem sido objeto da atenção do setor, pelos potenciais danos aos veículos e ao meio ambiente, pela geração de evasão fiscal e concorrência desleal entre os distribuidores. Um indício dessa prática têm sido a ocorrência de amostras de gasolinas não conformes, em todo território nacional, de acordo com dados da ANP, através de seu Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (www.anp.gov.br, 12/01/2003). Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos (TEXEIRA, 2001; FIGUEIREDO, C.M.S 2001; MOREIRA, L.S 2003) sobre o assunto e sobre a utilização de planejamento de experimentos (NETO, B.B. et al, 1995; NUNES, E.C.A, 1993 e 1998; FISHER, R.A, 1958 e 1966; KEMPTHORNE, O, 1952; COCHRAN, W.G.; COX, G.M., 1957; BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., 1978; MONTGOMERY, D.C, 1991), particularmente na área de química, (DEMING, S.N., MORGAN, S.L, 1993; DEJONG, S., 1991; CAMOES, M.F. et al, 1984; CARLSON, R, 1992), também tem sido feitos.

2. Objetivos

Estudar a influência da adição de solventes comerciais nas propriedades físico-químicas (curva de destilação) e de desempenho (octanagem), que compõem as especificações de gasolinas, através do planejamento de experimentos, visando análise fatorial e de misturas. Verificar a susceptibilidade das gasolinas à adulteração por solventes, à luz das normas de qualidade vigentes.

3. Experimental

3.1. Preparação das Amostras

A partir dos resultados do planejamento de experimentos visando análise fatorial e de misturas, pelo software Design-Expert 6.01, foram preparadas em laboratório, 22 amostras constituídas de uma variação de 39% - 78% de duas gasolinas tipo A (oriundas de refinarias) denominadas X e Y, 22% de álcool etílico anidro combustível e uma variação de 0% - 39% de solventes orgânicos do tipo alifáticos leve e pesado e aromático. As composições dos solventes e das amostras estão detalhadas, respectivamente, nas Tabela 1 e 2. Estes resultados foram obtidos no âmbito da disciplina experimental Desenvolvimento de Processos I, do Departamento de Processos Orgânicos da Escola de Química da UFRJ, sob a orientação dos Professores Luiz Antonio d' Avila e Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.

Tabela 1 – Composição dos solventes utilizados visando simular as adulterações e estudar seus efeitos nas propriedades das gasolinas

| COMPOSIÇÃO | FAIXA DESTILAÇÃO | USOS |
|------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| Hidrocarbonetos Alifáticos Leves | 52-128 °C | Tintas, Resinas, etc. |
| Hidrocarbonetos Aromáticos | 156-175 °C | Thinners, Resinas de Fundição, etc |
| Hidrocarbonetos Alifáticos Pesados | 180-220 °C | Tintas, Removedores. |

Tabela 2 – Amostras referentes aos experimentos 1-22, preparadas à partir da mistura de gasolina tipo A mais álcool etílico e solventes.

| EXPERIMENTO (AMOSTRAS) | 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 22 amostras foram analisadas por seus parâmetros físico-químicos: Motor Octane Number (MON), Research Octane Number (RON), Índice Antidetonante (IAD), Curva de destilação (10%, 50%, 90% e ponto final de ebulição) etc, no LABCOM – Laboratório de Combustíveis da Escola de Química da UFRJ, responsável pelo Monitoramento de Combustíveis no Estado do Rio de Janeiro, através de Convênio com a ANP. Os resultados aparecem na Tabela 3.

3.3 Análise Estatística dos dados

As análises estatísticas foram realizadas através do software Design-Expert 6.01, para planejamento de experimentos, análise fatorial e de misturas.

4. Resultados

Tabela 3 - Resultados das análises da Curva de Destilação e Índices de Octanagem

| Amostras | Destilação | | | | RON | MON | IAD |
|----------|------------|------|------|-----|-------|------|------|
| | 10 % | 50 % | 90 % | PF | | | |
| 1 | 62 | 71 | 139 | 187 | 92,4 | 81,6 | 87,0 |
| 2 | 71 | 130 | 204 | 230 | 84,3 | 79,3 | 81,8 |
| 3 | 72 | 138 | 163 | 177 | 98,4 | 89,1 | 93,8 |
| 4 | 71 | 134 | 178 | 225 | 93,1 | 83,9 | 88,5 |
| 5 | 62 | 70 | 122 | 178 | 86,4 | 80,2 | 83,0 |
| 6 | 68 | 80 | 181 | 224 | 85,5 | 79,5 | 82,5 |
| 7 | 65 | 78 | 163 | 178 | 93,9 | 84,2 | 89,1 |
| 8 | 68 | 95 | 176 | 209 | 91,0 | 82,6 | 86,8 |
| 9 | 60 | 63 | 139 | 186 | 95,3 | 83,6 | 89,4 |
| 10 | 70 | 146 | 205 | 238 | 86,0 | 80,4 | 83,2 |
| 11 | 71 | 149 | 167 | 189 | 100,4 | 89,4 | 94,9 |
| 12 | 70 | 145 | 180 | 219 | 95,0 | 84,8 | 89,9 |
| 13 | 61 | 70 | 145 | 196 | 88,9 | 81,5 | 85,2 |
| 14 | 65 | 74 | 185 | 229 | 87,5 | 81,0 | 84,3 |
| 15 | 62 | 75 | 163 | 189 | 96,4 | 85,7 | 91,1 |
| 16 | 61 | 81 | 177 | 220 | 93,7 | 84,0 | 88,9 |
| 17 | 67 | 74 | 158 | 198 | 88,6 | 81,0 | 84,8 |
| 18 | 70 | 124 | 168 | 195 | 96,2 | 86,4 | 91,3 |

| | | | | | | | |
|----|----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 19 | 70 | 121 | 190 | 219 | 87,3 | 80,6 | 84 |
| 20 | 63 | 74 | 170 | 203 | 91,4 | 82,8 | 87,1 |
| 21 | 67 | 123 | 168 | 204 | 98,6 | 87,2 | 92,9 |
| 22 | 69 | 132 | 192 | 231 | 89,4 | 81,9 | 85,2 |

Figura 1 - Resultados do Design – Expert 6.01 mostrando a influência dos solventes estudados na Curva de destilação (10 % destilado) e IAD

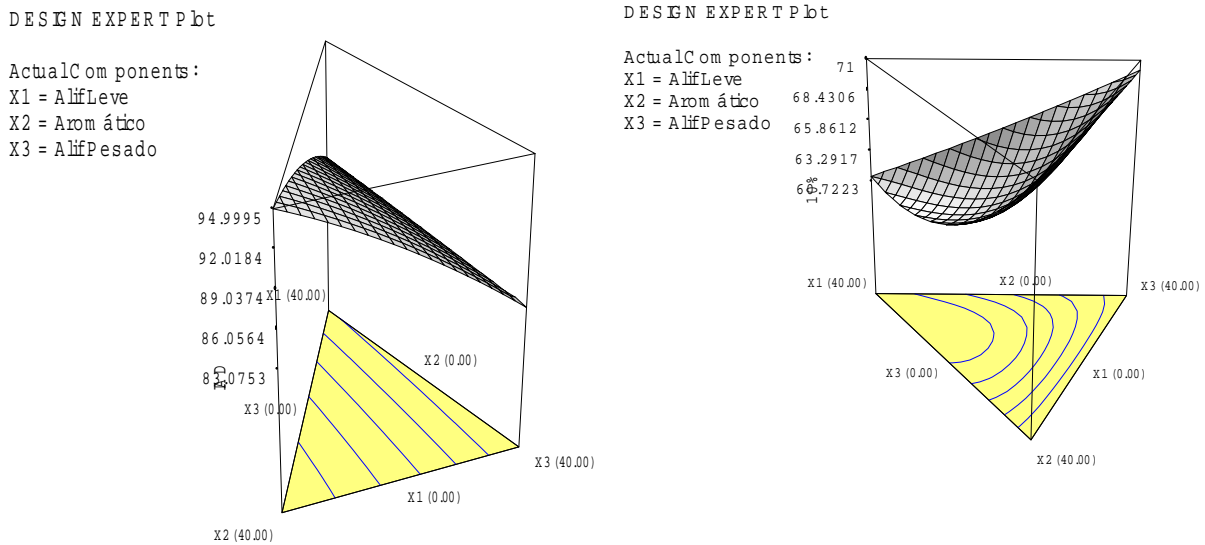


Tabela 4 –Composições ternárias de solventes capazes de serem adicionadas à uma das gasolinas de referência e mantê-la dentro das especificações, resultado das condições de contorno (especificações das gasolinas), propostas ao Design – Expert 6.01

Constraints

| Name | Goal | Lower Limit | Upper Limit | Lower Weight | Upper Weight |
|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Alif Leve | 0.00..39.00 | 0 | 39 | 1 | 1 |
| Aromático | 0.00..39.00 | 0 | 39 | 1 | 1 |
| Alif Pesado | 0.00..39.00 | 0 | 39 | 1 | 1 |
| MON | 82..100 | 82 | 100 | 1 | 1 |
| IAD | 87..100 | 87 | 100 | 1 | 1 |
| 10% | 0..70 | 0 | 70 | 1 | 1 |
| 50% | 0..80 | 0 | 80 | 1 | 1 |
| 90% | 145..190 | 145 | 190 | 1 | 1 |
| PFE | 0..220 | 0 | 220 | 1 | 1 |

| | | | Solutions | | | | | |
|-----------|-----------|-------------|-----------|-------|-------|-------|--------|---------|
| Alif Leve | Aromático | Alif Pesado | MON | IAD | 10% | 50% | 90% | PFE |
| 23.34 | 14.71 | 1.95 | 84.37 | 89.82 | 61.28 | 70.91 | 163.15 | 195.232 |
| 27.80 | 9.75 | 2.45 | 83.18 | 88.35 | 60.84 | 66.25 | 160.65 | 197.526 |
| 28.61 | 11.39 | 0.00 | 83.31 | 88.99 | 60.89 | 65.71 | 157.47 | 191.764 |
| 22.43 | 12.60 | 4.97 | 84.00 | 89.04 | 61.21 | 72.32 | 166.61 | 201.837 |
| 18.63 | 9.02 | 12.35 | 83.16 | 87.54 | 62.30 | 79.46 | 175.93 | 215.531 |
| 20.68 | 18.65 | 0.68 | 85.37 | 90.95 | 62.00 | 75.23 | 163.51 | 191.748 |
| 19.50 | 16.36 | 4.14 | 84.92 | 90.13 | 61.71 | 77.62 | 167.11 | 199.309 |
| 18.64 | 21.12 | 0.24 | 86.04 | 91.58 | 62.60 | 79.35 | 164.18 | 190.43 |
| 21.11 | 9.44 | 9.44 | 83.32 | 87.84 | 61.67 | 74.53 | 171.95 | 210.803 |
| 23.04 | 10.27 | 6.68 | 83.50 | 88.26 | 61.25 | 71.39 | 168.11 | 205.708 |

10 Solutions found

5. Conclusões

Constatou-se que as gasolinas de referência utilizadas poderiam ser adulteradas, com misturas ternárias e binárias de solventes alifáticos leves, aromáticos e alifáticos pesados e permanecerem dentro das especificações de octanagem (MON e IAD) e curva de destilação, estabelecidas pela Legislação Brasileira (ANP, 2001), características físico químicas e de desempenho das mais susceptíveis à adulteração por solventes. Para uma das gasolinas de referência utilizada, misturas ternárias de 18,63 a 28,61 % do solvente alifático leve, de 9,44 a 21,12 % de solvente aromático e 0,00 a 12,35 % de solvente alifático pesado (Tabela 4) geram amostras conformes às especificações vigentes. Foram também estudadas misturas binárias e com apenas um solvente. Neste último caso, não foi possível adulterar ambas as gasolinas e mantê-las dentro das especificações. Esses dados confirmam outros resultados da análise de clusters e perfil cromatográfico (FIGUEIREDO, C.M.S, 2001; MOREIRA, L.S, 2003) envolvendo, a mesma matriz de amostras. Também confirmam a necessidade de testes complementares aos ensaios de especificação, tais como os de cromatografia gasosa, espectrometria de massas, análise de marcadores, entre outros, em curso no Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis, promovido pela Superintendência da Qualidade de Combustíveis da ANP.

6. Agradecimentos

Agência Nacional de Petróleo-ANP, que viabiliza a infra-estrutura de análises, amostras de gasolinas A e álcool etílico anidro combustível e à Carbono Química Ltda, pela doação dos solventes.

7. Referências

www.anp.gov.br, (pesquisada em 12/01/2003)

ANP portaria número 309 de 27/12/2001.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., "Statistics for Experimenters" 1978, John Wiley & Sons, New York.

CAMOES, M.F., FLORENCIO, M.H., NUNES DOS SANTOS, A.M., Bol.-Soc. Port. Quim. **17-18**, 33-4, 1984.

CARLSON, R., NORDAHL, A., BARTH, T., MYKLEBUST, R., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **12**, 237-55, 1992.

COCHRAN, W.G.; COX, G.M., "Experimental Designs" 1957, 2ª edição, John Wiley & Sons, New York

DEJONG, S., Mikrochimica Acta, vol 2, Iss (1-6), 93-101, 1991.

DEMING, S.N., MORGAN, S.L., "Experimental Design: A Chemometric Approach", Second Edition, Elsevier Amsterdam, 1993.

FIGUEIREDO, C.M.S et al Estudo do Efeito da Adição de Solvente na Qualidade da Gasolina- Disciplina Desenvolvimento de Processos II, Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química UFRJ, 1º semestre 2001, orientados pelos Profs Luiz Antonio d' Avila e Èrika Christina Ashton Nunes Chrisman

FISHER, R.A., "Statistical Methods for Research Workers" 1958, 13ª edição, Oliver and Boyd, Edinburgh; "The Design of Experiments" 1966, 8ª edição, Hafner Publishing Company, New York

KEMPTHORNE, O., "The Design and Analysis of Experiments", 1952, John Wiley & Sons, New York.

MONTGOMERY, D.C., "Design and Analysis of Experiments" 1991, 3ª edição, John Wiley & Sons, New York

MOREIRA, L.S. Tese de Mestrado - Qualidade da Gasolina: Influência da Adição de Solventes Orgânicos nos Perfis Cromatográficos a ser submetida em Março 2003 ao Instituto de Química da UFRJ, orientadas por Débora de Almeida Azevedo e Luiz Antonio d' Avila

NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., "Planejamento e Otimização de Experimentos", Ed. da UNICAMP, SP, 1995.

NUNES, E.C.A., "Tese de Mestrado", **1993**, IME, RJ.

NUNES, E.C.A., "Tese de Doutorado", **1998**, IME, RJ.

TEXEIRA, L.S.G., Guimarães, P.R.B, Pontes, L., Mendonça, N., Manoel, g., Loeb, A.P, Santos, A.S, Soares, K.O, Almeida, S.Q, Vianna, R.F. Study of the Effect of Petroleum Fractions Addition in the Quality of Automotive Gasoline. Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química, v.3, p.155-164, 2001