



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS GASOLINAS BRASILEIRAS ATRAVÉS DA RELAÇÃO AROMÁTICOS/OLEFINAS

José Eduardo de Oliveira^(1,2), Fabrício de Oliveira Ferreira^(1,2), Danilo Luiz Flumignan^(1,2)
Guilherme Tsugio Tanaka^(1,2)

¹ Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP - Instituto de Química,
Departamento de Química Orgânica; Rua Professor Francisco Degni, s/n; Quitandinha,
14800-900 - Araraquara-SP, Brasil. guilhermetanaka@gmail.com

² Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados
- CEMPEQC - UNESP - Instituto de Química; Rua Professor Francisco Degni, s/n;
Quitandinha, 14800-900 - Araraquara-SP, Brasil. jeduardo@iq.unesp.br

Resumo – Foram estudadas diversas gasolinas C coletadas durante o Programa de Monitoramento de Combustível da ANP em postos de combustível da região centro-oeste do estado de São Paulo, no período de Março de 2002 a Agosto de 2004, com o objetivo de verificar a relação entre a composição da gasolina, as não conformidades apresentadas, de acordo com a portaria ANP 309/2001 e a presença de marcadores de solventes. O trabalho propõe um método rápido e prático para a determinação da qualidade das gasolinas brasileiras, utilizando a relação aromáticos/olefinas obtida através de analisador portátil por infravermelho. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios. Os resultados obtidos pela análise por infravermelho apresentaram a mesma tendência quando comparados com os obtidos por cromatografia gasosa.

Palavras-Chave: Gasolina C; Aromáticos; Olefinas; Infravermelho.

Abstract – Several C gasoline collected during the Fuel Monitoring Program of Brazil National Petroleum Agency (ANP) in gas stations in the mid-west portion of the Sao Paulo State were studied. The gasolines were collected from March 2002 to August 2004, aiming to verify the relation between gasoline composition, non-conformities according to Brazilian laws and presence of solvent tracers. The work proposes a quick method for assessing the brazilian gasolines' quality using the aromatic/olefin ratio obtained through a portable FT-IR analyzer. The results were very satisfactory. The infrared analyzer results showed the same tendency when compared to those obtained through gas chromatography.

Keywords: C Gasoline; Aromatics; Olefins; Infrared.

1. Introdução

A gasolina é uma mistura de vários compostos, em sua grande maioria hidrocarbonetos aromáticos, olefinicos, naftênicos e parafínicos com 4 a 12 átomos de carbono, além de compostos contendo enxofre. É um dos componentes mais leves obtidos no refino do petróleo. Sua composição varia de acordo com o método empregado para sua obtenção e obviamente da composição do petróleo. A análise de seus vários componentes pode ser feita através de diversos métodos, entre eles cromatografia (ASTM D6733-01), análise por infravermelho (Iob et al., 1996), ressonância magnética nuclear (Sarpal et al., 2000) e espectrometria de massas (ASTM D2789-95).

As gasolinas seguem um rígido processo de controle de qualidade, monitorado no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), de acordo com sua Portaria nº 309, de 28 de Dezembro de 2001, que determina as características que a gasolina deve apresentar para ser comercializada, além de limites máximos e mínimos de seus componentes.

Para que a gasolina seja considerada em conformidade com as normas da ANP, ela deve satisfazer alguns critérios, como aspecto, cor, teor de álcool etílico, massa específica, destilação, octanagem, porcentagem de olefinas e aromáticos. As especificações da norma da ANP estão presentes na Tabela 1.

O objetivo do trabalho é verificar a qualidade da gasolina utilizando aparelho portátil de análise por infravermelho, através da composição da mesma, em sua concentração de aromáticos e olefinas.

O uso de técnicas espectroscópicas na região do infravermelho não é uma novidade na análise de combustíveis. Há registros de trabalhos na literatura desde 1992, com o trabalho de estimativa da octanagem de gasolinas automotivas por Ichikawa et al. (1992). O próprio Ichikawa (1995) voltaria a publicar um trabalho em 1995 sobre a quantificação dos vários tipos de hidrocarbonetos em gasolina. Em 1996, Iob et al. (1996) analisaram os grupos de hidrocarbonetos em amostras de nafta. O ano de 1999 foi particularmente ativo para pesquisas em gasolina envolvendo métodos de espectroscopia no infravermelho. Korolev e Marugin (1999), pesquisaram a octanagem da gasolina, enquanto Fodor et al. (1999) estudaram as propriedades de combustíveis destilados pelo método do infravermelho.

Para a identificação dos sinais, verificou-se que as olefinas absorvem fracamente em aproximadamente 950 cm^{-1} devido às deformações assimétricas das ligações C-H , enquanto os aromáticos absorvem entre 650 e 800 cm^{-1} em função da deformação angular fora do plano do grupo C-H do anel. Os álcoois apresentam uma banda larga e característica, do estiramento O-H , próxima a 3300 cm^{-1} , e oxigenados em geral, como álcoois e éteres, apresentam sinais característicos entre 800 e 1350 cm^{-1} referente à deformação da ligação C-O .

Tabela 1. Especificações da gasolina de acordo com a portaria ANP nº 309/2001

Parâmetro	Especificação	Método
Cor	Incolor a amarelada	Visual
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Visual
Etanol (% v/v)	25±1	NBR 13992
Densidade	-	ASTM D4052
T10 (°C)	65	ASTM D86
T50 (°C)	80	ASTM D86
T90 (°C)	190	ASTM D86
PFE (°C)	220	ASTM D86
Resíduo (% v/v)	2	ASTM D86
MON	82	ASTM D2700
IAD	87	ASTM D2700/D2699
Benzeno (% v/v)	1	ASTM D3606/D5443/D6277
Aromáticos (% v/v)	45	ASTM D1319
Olefinas (% v/v)	30	ASTM D1319

2. Procedimento Experimental

Foram estudadas 1595 amostras de gasolina, entre comuns e aditivadas. Todas as amostras foram analisadas pelo aparelho de análise por infravermelho portátil IROX 2000. Desse total, 69 foram analisadas por cromatografia gasosa. A escolha das amostras a serem analisadas por cromatografia gasosa se deu após a análise por infravermelho, e foram separadas aquelas em que a relação entre a porcentagem de aromáticos e a porcentagem de olefinas era maior do que 2,6 (Figura 1). A escolha pela relação 2,6 se deu pelo fato de que aproximadamente 90% das amostras que tinham tal relação apresentavam pelo menos uma não-conformidade (Figura 2). Trabalhos anteriores, Kalligeros et al. (2003) estudaram relação semelhante em gasolinas contendo chumbo, comercializadas na Grécia, chegando à conclusão de que para tais gasolinas, a relação de 2,0 ou maior era proveniente de adulteração.

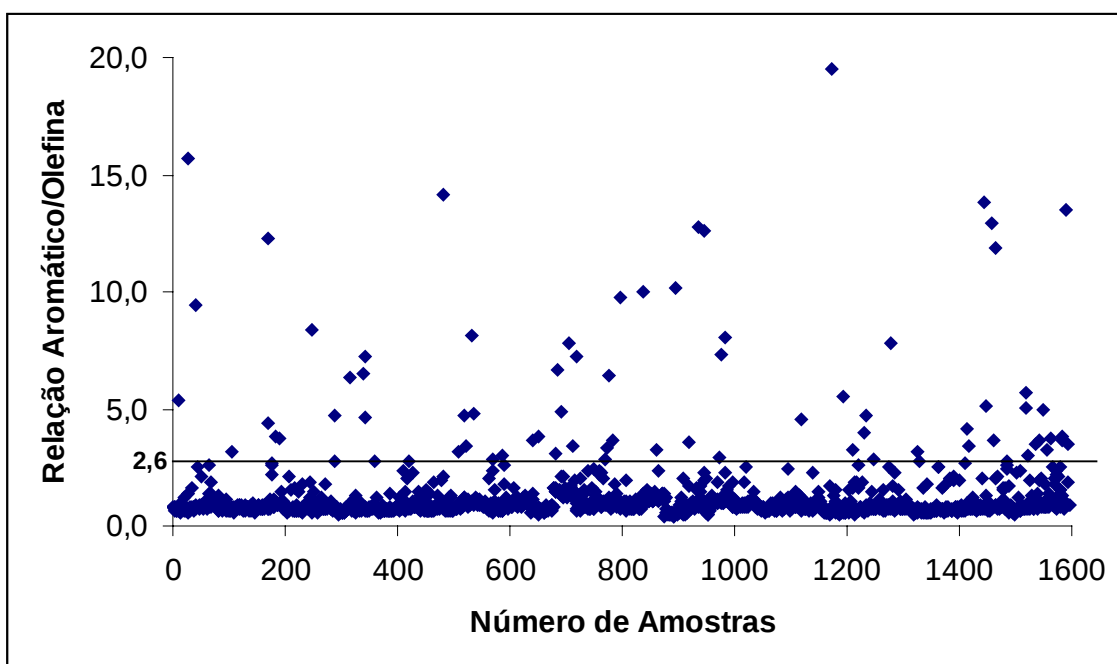


Figura 1. Relação entre aromáticos e olefinas das 1583* gasolinas.

*Foram suprimidas 12 amostras que apresentaram relação aromático/olefinas maior que 20.

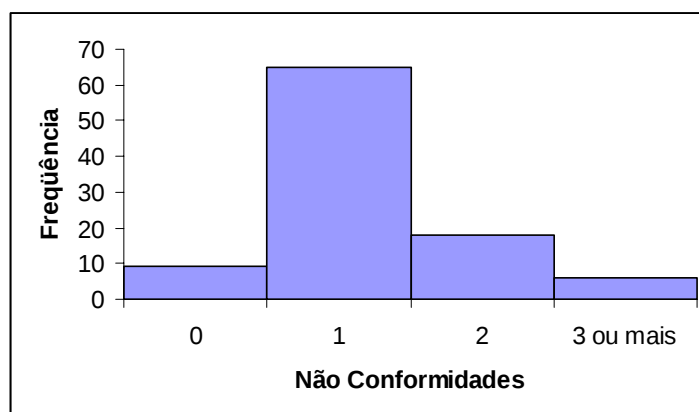


Figura 2. Histograma das gasolinas com relação Aromático/Olefina maior que 2,6.

2.1. Amostragem

A coleta das amostras foi feita diretamente da bomba dos postos revendedores de combustível em 228 municípios da região centro-oeste do estado de São Paulo, sendo armazenadas em recipientes apropriados e transportados sob condições adequadas por veículos especialmente preparados.

2.2. Instrumentação

2.2.1. Análise por Infravermelho

- Espectrômetro: IROX 2000, produzido pela Grabner Instruments, equipado com software v. 2.02;
- Faixa de medida: 650 a 3500 cm^{-1} ;
- Volume de amostra: 7,5 mL.

O analisador portátil IROX, específico para análise de gasolina, tem como princípio da medida a espectroscopia de absorção no Infravermelho e usa a transformada de Fourier para correlacionar os parâmetros. O equipamento fornece a composição química de amostras de gasolina em porcentagem em volume e em massa para etanol (ASTM D5845), aromáticos (incluindo benzeno), olefinicos e saturados.

2.2.2. Análise de Densidade

- Densímetro: Aparelho automático DMA4500, v. 4.600.b produzido pela Anton Paar;
- Volume da amostra: 2,0 mL.

A densidade é medida pelo aparelho de acordo com a norma ASTM D4052.

2.2.3. Análise Cromatográfica

- Aparelho utilizado: Shimadzu GC-17A;
- Coluna: Shimadzu CBP1 PONA;
- Fase Estacionária: Dimetilpolisiloxano;
- Comprimento: 50m;
- Diâmetro interno: 0,15mm;
- Detector: FID.

A temperatura inicial para cada análise foi de 35°C, sendo mantida durante 20 minutos. Após os 20 minutos iniciais, aumentou-se a temperatura para 155°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, e em seguida para 215°C, a uma taxa de 6°C.min⁻¹, por 15 minutos. O tempo total da análise foi de 85 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes, a 250°C, e o volume de injeção foi de 0,5 µL, com razão de split de 1:250. O gás de arraste utilizado foi o Hélio.

A composição da gasolina foi determinada pelo software PONA Solution, através dos resultados obtidos na análise cromatográfica. Os fatores de resposta de cada substância foram obtidos a partir da ASTM D6733-01.

2.2.4. Destilação

- Aparelho utilizado: NDI 440, destilador automático fabricado pela Normalab v. 1.70 C.

O aparelho, após a destilação e posterior leitura do resíduo, informa a temperatura observada já corrigida pela pressão e pelo resíduo, para a normalização do resultado.

2.2.5. Análise de Marcadores de Solventes

A análise de marcadores de solventes da ANP utiliza um método sigiloso. Pode-se afirmar, no entanto, que a análise dura pelo menos 20 min., além de ter um custo elevado e só pode ser executada por laboratórios autorizados pela ANP.

3. Resultados e Discussão

3.1. Resultado das Análises por Infravermelho

O espectro obtido através da análise por infravermelho pode ser visualizado na Figura 3, com as bandas utilizadas pelo aparelho para se identificar a composição da gasolina estudada.

A Tabela 2 mostra como o aparelho IROX 2000 apresenta os resultados, após a importação pelo software Microsoft Excel para 23 gasolinas selecionadas ao acaso, entre as que apresentaram relação aromáticos/olefinas maior que 2,6.

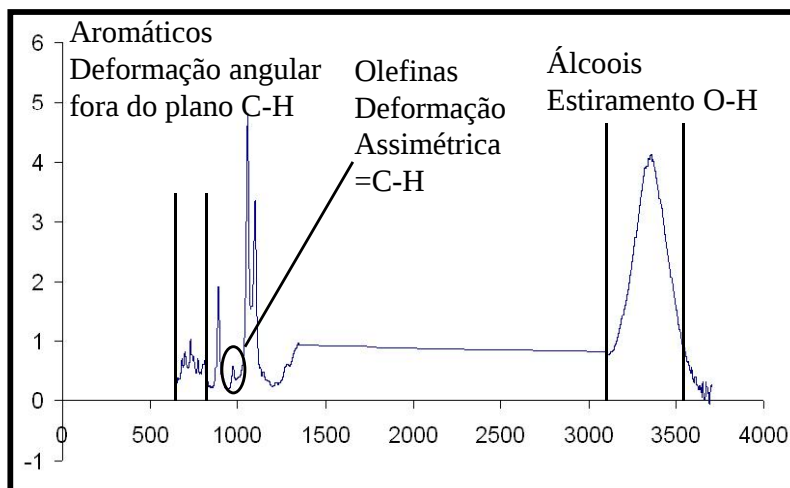


Figura 3. Espectro de infravermelho obtido a partir do IROX 2000.

Tabela 2. Resultados obtidos através do IROX 2000 v2.02.

Amostra	MON	RON	IAD	Bz	Sat	Ol	Ar	AEAC	Ar/Ol
1	84,7	97,9	91,3	0,0	54,5	0,2	19,7	25,6	98,5
2	82,5	94,9	88,7	0,3	48,0	6,5	20,5	25,0	3,2
3	80,5	92,2	86,4	0,0	64,5	3,3	9,6	22,6	2,9
4	80,1	91,6	85,9	0,0	65,6	1,3	9,5	23,6	7,3
5	82,4	94,8	88,6	0,0	57,7	0,1	18,0	24,2	180,0
6	81,0	93,1	87,1	0,0	58,8	1,3	16,0	23,9	12,3
7	84,1	96,6	90,4	0,0	56,3	0,4	19,8	23,5	49,5
8	79,9	91,6	85,8	0,0	63,7	2,5	9,6	24,2	3,8
9	81,1	92,7	86,9	0,2	52,0	6,3	16,8	24,9	2,7
10	82,3	94,0	88,2	0,2	52,2	1,5	20,7	25,6	13,8
11	82,4	94,6	88,5	0,2	52,4	1,8	21,4	24,4	11,9
12	82,2	94,0	88,1	0,2	55,7	1,4	18,1	24,8	12,9
13	82,3	94,2	88,3	0,2	52,3	4,9	18,1	24,7	3,7
14	80,7	92,1	86,4	0,2	57,4	2,8	14,1	25,7	5,0
15	82,8	95,3	89,1	0,3	44,8	7,5	22,6	25,1	3,0
16	82,5	93,7	88,1	0,0	53,2	3,7	18,5	24,6	5,0
17	82,2	96,4	89,3	0,6	43,9	7,2	24,7	24,2	3,4
18	80,0	91,9	86,0	0,0	66,1	0,1	10,4	23,5	104,0
19	79,5	92,1	85,8	0,0	64,3	0,1	8,2	27,5	82,0
20	82,8	95,2	89,0	0,3	44,8	6,8	23,8	24,6	3,5
21	80,4	91,9	86,2	0,2	53,5	4,3	16,4	25,8	3,8
22	80,5	91,9	86,2	0,2	54,0	4,3	15,9	25,8	3,7
23	83,2	95,7	89,5	0,0	60,7	0,1	17,3	22,0	173,0

Onde: Bz – benzeno, Sat – saturados, Ol – olefinas, Ar – aromáticos, AEAC – álcool etílico anidro combustível.

3.2. Resultado das Análises por Cromatografia Gasosa

A Tabela 3 mostra um exemplo de como o software PONA Solution apresenta os resultados obtidos na análise por cromatografia gasosa. O software fornece informações sobre o número de átomos de carbono, a concentração em massa, volume e área do pico correspondente a cada sinal cromatográfico.

Tabela 3. Resultado de uma das amostras analisadas expresso em % volume.

% volume	N-P	I-P	O	N	A	D	E	Total
C1								
C2							29,406	29,41
C3	0,160							0,16
C4	1,573	0,445	0,227					2,25
C5	3,587	3,041	0,488	0,303		0,019		7,44
C6	4,039	4,524	0,466	3,036	0,367			12,43
C7	4,889	9,907	0,324	4,580	5,545			25,24
C8	2,287	4,176	0,038	2,586	5,306			14,39
C9	1,270	1,029		0,599	2,654			5,55
C10	0,755	0,607			0,646			2,01
C11	0,563				0,070			0,63
C12	0,371							0,37
C13	0,118							0,12
C14								
Total	19,61	23,73	1,54	33,457	14,59	0,02	29,41	100,00

Como pode ser observado, o software PONA Solution classifica os compostos em n-parafínicos (N-P), iso-parafínicos (I-P), olefínicos (O), naftênicos (N), aromáticos (A), diolefinícos (D) e outros (E), que podem incluir oxigenados e compostos de enxofre. Pelo sistema PONA, pode-se também inferir a densidade da amostra, o RON e a porcentagem de carbono, oxigênio e hidrogênio.

3.3. Análise de Marcadores de Solventes

As amostras constantes da Tabela 2 foram analisadas para verificação da presença de marcadores de solventes. Observou-se que 21 das 23 amostras mostraram a presença de marcador (Figura 4), o que indica adulteração da gasolina, ou seja, 91% das amostras eram adulteradas (estavam com solventes petroquímicos adicionados ilicitamente à sua composição). Além disso, entre as 23, nove gasolinas se mostraram dentro das especificações da ANP, mas continham marcador, ou seja, são gasolinas consideradas conformes, porém apresentaram adulteração.

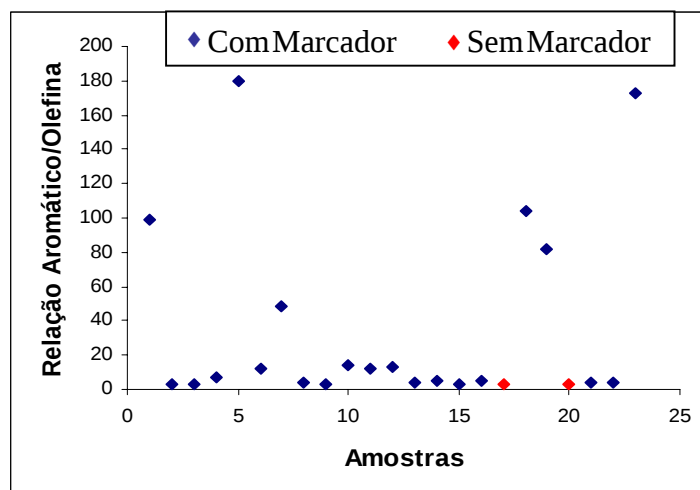


Figura 4. Presença de marcador de solventes.

3.4. Comparação Entre os Resultados Obtidos

A comparação entre as análises por infravermelho e as análises cromatográficas mostraram que o aparelho portátil de análise por infravermelho é capaz de determinar a composição da gasolina com valores aceitáveis, já que os resultados mostraram a mesma tendência que os resultados obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

4. Conclusão

A relação aromáticos/olefinas permite identificar gasolinas adulteradas, com razoável certeza, independentemente de determinação da presença marcador. Os resultados obtidos são importantes para o controle de qualidade, pois a quantificação de aromáticos e olefinas de uma amostra de gasolina por aparelho portátil de análises por infravermelho consome no máximo 10 mL de amostra, e pode ser realizada nos próprios locais de revenda, em no máximo 5 minutos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, CAPES, CNPq e Fundunesp.

6. Referências

- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo (ANP). Especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. *Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001*. Diário Oficial da União, 28 de dez. de 2001.
- FODOR, G. E., MASON, R. A., HUTZLER, S. A. Estimation of middle distillate fuel properties by FT-IR. *Applied Spectroscopy*, v. 53, n.10, p. 1292-1298, 1999.
- ICHIKAWA, M. A study on the estimation of the octane number and hydrocarbon type of motor gasoline by spectroscopic analysis. *Bunseki Kagaku*, v. 44, n. 2, p. 167-168, 1995.
- ICHIKAWA, M., NONAKA, N., TAKADA, I., ISHIMORI, S. Estimation of the octane number of automobile gasoline by fourier-transform infrared-absorption spectrometry. *Applied Spectroscopy*, v. 46, n. 6, p. 966-971, 1992.
- IOB, A., ALI M. A., TAWABINI, B. S., ABBAS, N. M. Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-IR spectroscopy. *FUEL*, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.
- KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., LOIS, E. Fuel adulteration issues in Greece. *Energy*, v. 28, n. 1, p. 15-26, 2003.
- KOROLEV, V. N., MARUGIN, A. V. A device for express analysis of gasoline octane number by infrared absorption spectroscopy. *Instruments and experimental techniques*, v. 42, n. 6, p. 848-850, 1999.
- SARPAL, A. S., KAPUR, G. S., SINGH, A. P. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ¹H NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*, v. 79, n. 9, p. 1023-1029, 2000.