



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

DETECÇÃO DE HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS E ETANOL ATRAVÉS DA ASTM D 6733-01, COMO MÉTODO EXPLORATÓRIO PARA GASOLINAS NÃO CONFORMES

José Eduardo de Oliveira^(1,2), Danilo Luiz Flumignan^(1,2), Fabrício de Oliveira Ferreira^(1,2),
Aristeu Gomes Tininis⁽¹⁾, Grazielle de Campos Anaia^(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.. jeduardo@iq.unesp.br

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 – A gasolina automotiva brasileira vem sendo alvo constante de adulterações por álcool etílico combustível e solventes parafínicos e aromáticos. O objetivo do presente trabalho foi implementar a norma ASTM D6733-01 no laboratório de cromatografia do CEMPEQC para análise de gasolinas brasileiras. Foram coletadas 2400 amostras em postos revendedores na região centro-oeste do Estado de São Paulo e analisadas pelos ensaios estabelecidos na Portaria nº 309/2001 da ANP, das quais selecionou-se 28 por análise hierárquica de agrupamentos (AHA). As amostras selecionadas foram analisadas por CG-DIC de acordo com as condições estabelecidas pela ASTM D6733-01. A metodologia ASTM D6733-01 apresentou-se aplicável para a quantificação de parafinas e AEAC, permitindo a sua utilização como método exploratório para gasolinas não conformes.

Palavras-Chave: Gasolinas, Solventes Parafínicos, AEAC, Análise Hierárquica de Agrupamentos.

Abstract – The brazilian automotive gasoline has been target of constant adulterations by ethyl alcohol, and paraffin and aromatic hydrocarbon solvents. The objective of the present work was to implement norm ASTM D6733-01 in the chromatography laboratory of the CEMPEQC for analysis of brazilian gasolines. 2400 gasoline samples were collected in retailing gas stations in the mid-west region of São Paulo State and analyzed according to brazilian legislation. From the whole universe 28 samples were selected by hierarchical cluster analysis (HCA). The selected samples were analyzed by GC-FID in accordance with the conditions established for the ASTM D6733-01. The ASTM D6733-01 showed applicable to brazilian automotive gasolines for quantification of paraffin hydrocarbons and ethyl alcohol, allowing it's utilization as a screening method for gasolines not in agreement with ANP specifications.

Keywords: Gasoline, Aliphatic Hydrocarbon Solvents, Ethyl Alcohol, Hierarchical Cluster Analysis.

1. Introdução

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e, em menor quantidade, de produtos oxigenados e sulfurados. Estes hidrocarbonetos apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, compostos geralmente variando entre quatro e treze átomos de carbono na molécula e pontos de ebulição entre 30 e 225 °C.

Tratando-se de uma mistura de hidrocarbonetos, a composição final da gasolina dependerá da natureza do petróleo usado no refinamento, do processo petroquímico usado para sua obtenção e das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua elaboração. Estas diferentes características, propriedades, composições e proporções dos hidrocarbonetos presentes exercerá influência nas características físico-químicas que determinam a qualidade da gasolina.

As características da gasolina brasileira são especificadas pela Portaria nº. 309/2001 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e o teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) a ser adicionado às suas composições deverá estar em conformidade com a especificação estabelecida pela Portaria nº. 266/2002 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que dispõe da adição do teor de $25 \pm 1\%$ de AEAC.

A gasolina vem sendo alvo de adulterações com álcool etílico, hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos. A adulteração com solventes parafínicos, em especial, não é detectada facilmente, pois estes compostos estão na mesma faixa de destilação da gasolina (Azevedo et al., 2004). Com base nestas constatações o objetivo do presente trabalho é implementar a norma ASTM D6733-01 para análise de gasolinas brasileiras no laboratório de cromatografia do CEMPEQC. Pretende-se com esta metodologia avaliar alguns parâmetros do sistema e analisar algumas amostras comerciais com intuito de detectar ocorrência de não-conformidades através da adição de substâncias ilícitas em quantidade diferentes das estabelecidas pelas normas vigentes.

A análise dos vários componentes presentes na gasolina pode ser realizada através de diversas técnicas, entre elas cromatografia, infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. As técnicas espectroscópicas, utilizadas por Lob (1998) e Meusinger (1999), são bastante úteis para identificação e quantificação de compostos específicos presentes nas gasolinas tais como oxigenados, naftênicos e aromáticos.

As técnicas cromatográficas utilizadas por Kanal (1994), Hong (1999) e Sojak (2002), permitem identificar e quantificar grupos ou substâncias específicas presentes na gasolina. O trabalho de Assis (2003) descreve a análise por CG-IC para gasolinas com alto teor de AEAC identificando nove compostos orgânicos presentes em maior quantidade. Guimarães (2003) analisou amostras de gasolinas A, isentas de AEAC, provenientes de três diferentes refinarias, por CG-M e infravermelho, verificando que a técnica cromatográfica apresentou-se muito eficiente para diferenciar os processos de refino que deram origem às amostras, pois cada uma apresentava uma composição peculiar. O autor observou, também, que a técnica cromatográfica detectou olefinas não detectadas por análise no infravermelho.

A ASTM D6733-01 é a primeira norma técnica que dispõe de uma metodologia, em cromatografia gasosa, simples (usa-se somente uma coluna), porém altamente resolvida, na determinação individual dos componentes presentes na gasolina. Na literatura não há nenhum registro sobre a utilização desta metodologia para determinação de grupos de hidrocarbonetos ou de hidrocarbonetos individuais em amostras com teores de AEAC na faixa de 20 a 30%.

2. Procedimento Experimental

A coleta das amostras foi efetuada 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.

Foram analisadas 2400 amostras de gasolinas, entre comuns e aditivadas, coletadas durante o período de abril a setembro de 2004, segundo ensaios da Portaria nº. 309/2001 da Agência Nacional do Petróleo, obtendo-se resultados de 16 variáveis: cor, densidade [ASTM D4052-96(2002)], % de AEAC (NBR 13992), destilação (ASTM D86-04b - 10%, 50%, 90%, PFE, resíduo) e por aparelho portátil de infravermelho - MON, RON, IAD, benzeno (ASTM D6277-01), aromáticos, parafinas, olefinas, % de AEAC (ASTM D5845-01). Tais variáveis foram utilizadas para selecionar, através de análise hierárquica de agrupamentos (HCA), amostras de gasolinas com menor similaridade, que foram posteriormente encaminhadas para análise cromatográfica. O procedimento utilizado para o tratamento estatístico foi baseado no autoescalamento como preprocessamento do conjunto de dados, na distância euclidiana para cálculo das similaridades e na técnica incremental para agrupar os diferentes tipos de amostras.

Para realizar as análises cromatográficas das amostras selecionadas, segundo a norma ASTM D6733-01, foi utilizado um sistema CG-DIC SHIMADZU, modelo 17A equipado com uma coluna de sílica fundida DB-Petro com 50 metros de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de filme de dimetilpolisiloxano como fase estacionária, e tempo total de análise de 167 min.

2.1. Equipamentos utilizados

Para a análise de infravermelho foi utilizado o espectrômetro FTIR IROX 2000 da Grabner Instruments v.2.02.

A análise de densidade foi realizada de acordo com a ASTM 4052 por densímetro automático Anton Paar DMA 4500 v.4.600.b.

As destilações foram realizadas segundo a ASTM D86 em destilador automático Normalab NDI 440 v.1.70C.

2.2. Avaliação do Sistema Cromatográfico

A temperatura inicial para ajuste e avaliação do sistema foi de 35°C, mantida durante 50 minutos. Depois dos 50 minutos iniciais, a temperatura foi aumentada para 220°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, onde foi mantida por 20 minutos; com tempo total da análise de aproximadamente 130 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes, a 250 e 280°C respectivamente. O volume de injeção da amostra foi 0,5 µL. O gás de arraste utilizado foi o Hélio e a sua pressão foi de 207 kPa.

O sistema cromatográfico foi avaliado com uma mistura de avaliação do desempenho (padrão cromatográfico) indicada pela norma implantada, através de três parâmetros:

1º. Eficiência: o número de pratos teóricos foi calculado, de acordo com a Equação 1;

$$n = 5,545 \left(\frac{R_t}{W_{0,5}} \right)^2 \quad (1)$$

2º. Resolução: foi calculada, de acordo com a Equação 2;

$$R = \frac{2(R_{t(a)} - R_{t(b)})}{1,699(W_{0,5(a)} - W_{0,5(b)})} \quad (2)$$

3º. Polaridade: a constante de McReynolds do tolueno foi calculada, de acordo com a Equação 3;

$$R_{ntol} = K_{iana} - K_{iesqualano} \quad (3)$$

2.3. Análise Cromatográfica

A temperatura inicial para cada análise foi de 35°C, mantida durante 10 minutos. Depois dos 10 minutos iniciais, a temperatura foi aumentada para 114°C, a uma taxa de aquecimento de 1,1°C.min⁻¹, e em seguida para 250°C, a uma taxa de 1,7°C.min⁻¹, onde foi mantida por 5 minutos. O tempo total de análise foi de 167 minutos (Método ASTM D6733-01). As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes, a 250 e 280°C respectivamente, e o volume de injeção foi de 0,5 µL, com razão de split de 1:250 mL.min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o Hélio. A composição da gasolina foi determinada pelo software SHIMADZU-PONA Solution, através dos resultados obtidos na análise cromatográfica. Obteve-se a quantificação do teor de etanol e de benzeno através de curvas de calibração.

3. Resultados e Discussão

O desempenho do sistema cromatográfico apresentou: Eficiência: 225.000 pratos teóricos; Resolução: 1,35; Polaridade: 8,5; indicando-nos assim que se encontrava adequado para as análises cromatográficas.

Com base no tratamento estatístico de análise hierárquica de agrupamentos foram selecionadas 28 amostras representativas de um total de 2400 amostras. Entre as 28 amostras selecionadas encontram-se gasolinas conformes e não-conformes em relação à Portaria nº. 309/2001 da Agência Nacional do Petróleo (Tabela 1).

3.1. Quantificação das Parafinas

A quantificação das parafinas por cromatografia foi feita através dos ajustes do tempo de retenção de cada pico em comparação com os tempos de retenção estabelecidos pela norma. Com os ajustes dos tempos de retenção e auxílio do software SHIMADZU-PONA Solution foram determinadas às porcentagens dos hidrocarbonetos parafínicos nas amostras selecionadas. Estes resultados indicaram que as gasolinas em conformidade apresentaram porcentagens de parafinas dentro de uma faixa de 38 a 48% (Figura 1), exceto a amostra 15, que apresentou % de parafinas de 41,93, embora tenha apresentado % de etanol 35 pela NBR 13992 e 34,66 por CG-DIC, sendo portanto não conforme. Gasolinas de refinarias do Estado de São Paulo e Rio de Janeiro que fazem parte do nosso acervo de padrões apresentam % de parafinas dentro da faixa 35 a 45%. As gasolinas que apresentaram percentuais de parafinas acima 48% e abaixo de 38% mostraram pelo menos uma não conformidade. Abaixo de 38% temos evidências de que houve adição de etanol nas amostras 3, 7 e 17 (Tabela 2), portanto diluindo os demais componentes, incluindo as parafinas. Acima de 48%, pela elevada % de parafinas podemos inferir que houve adição de solventes de base parafínica nas amostras.

Tabela 1. Características de Reprovações das gasolinas selecionadas por análise hierárquica de agrupamentos.

Mês	Amostra	Característica Reprovação	Mês	Amostra	Característica Reprovação
Abril	1	MON	Julho	15	AEAC
	2	T10 e AEAC		16	T90; PFE; MON; IAD e AEAC
	3	T90 e AEAC		17	T10; PFE; MON; IAD e AEAC
	4			18	MON
	5	T10; T50; T90; MON e IAD	Agosto	19	T10; T90; MON e AEAC
	6			20	PFE; MON e resíduo
Maió	7	T90; MON e AEAC		21	
	8	T90; MON e IAD		22	
	9	MON		23	
	10		Setembro	24	
Junho	11	T90; MON e AEAC		25	MON
	12	PFE; MON; IAD e resíduo		26	T90; MON e AEAC
	13	MON e IAD		27	MON; IAD e AEAC
	14			28	PFE; MON e IAD

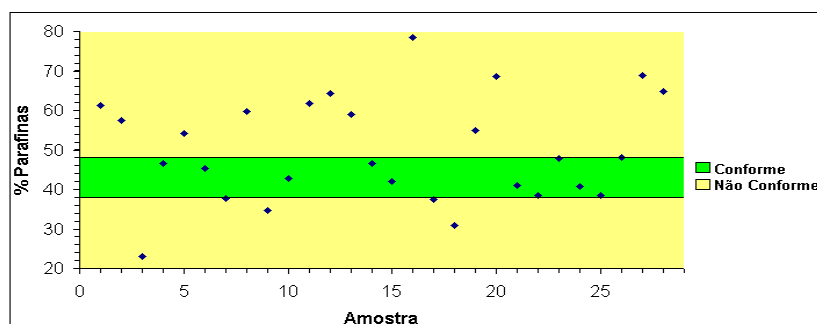


Figura 1. Porcentagem de parafinas em relação com as conformidades das gasolinas selecionadas.

3.2. Quantificação do Etanol

Embora a ASTM D6733 indique que no caso de gasolinas contendo oxigenados estes devam ser determinados pelas ASTM D5599 ou D4815, os resultados obtidos (Tabela 2) por CG-DIC pela ASTM D6733, quando comparados com o método oficial (NBR 13992) mostraram uma alta correlação para quantificação do etanol (Figura 2). Após a verificação das normalidades das diferenças foram calculados o desvio padrão e o teste *t* emparelhado (Miller e Miller, 2000) (Tabela 3). O $t_{\text{calculado}}$ foi comparado com o $t_{\text{crítico}}$ (Distribuição *t* de Student com intervalo de confiança de 95%) para verificar se os métodos de análises apresentam diferenças significativas. Foi verificado que não há diferença significativa entre os resultados obtidos por ambos os métodos.

Tabela 2. Resultados das análises por NBR 13992 e CG-DIC.

Amostras	Etanol (%v/v)		Amostras	Etanol (%v/v)	
	NBR 13992	CG-DIC (ASTM D6733)		NBR 13992	CG-DIC (ASTM D6733)
1	25	23,92	15	35	34,66
2	29	29,74	16	29	27,64
3	59	60,97	17	56	53,66
4	25	24,81	18	25	24,12
5	24	24,60	19	66	63,57
6	25	25,07	20	26	25,71
7	44	44,80	21	26	24,72
8	25	24,06	22	26	24,30
9	25	25,37	23	26	25,34
10	25	25,23	24	25	24,39
11	31	32,21	25	24	23,93
12	25	25,09	26	42	40,22
13	26	25,09	27	29	28,82
14	25	25,09	28	25	24,80

Tabela 3. Comparação entre os Métodos NBR 13992 e CG-DIC para Etanol, usando teste *t* emparelhado.

	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Desvio Padrão (SD)
NBR 13992-CG	2,039	2,052	$\pm 1,026$

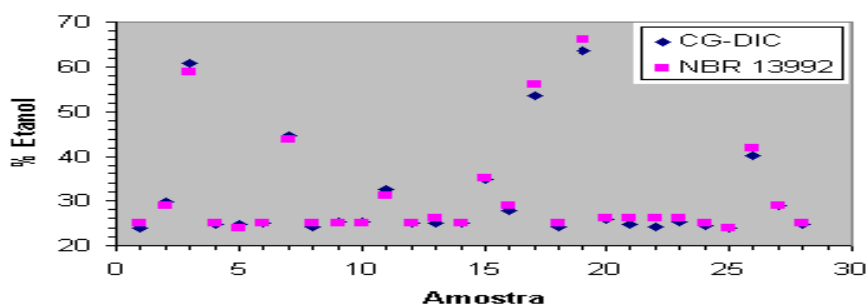


Figura 2. Correlação entre os métodos para quantificação da porcentagem de etanol.

3.3. Quantificação do Benzeno

Os resultados obtidos (Tabela 4) por CG-DIC quando comparados com o método oficial (ASTM D6277) mostraram falta de correlação para a quantificação do benzeno (Figura 3) entre ambas técnicas devido à co-eluição com o 1-metilciclopenteno. Foi verificado que a diferença dos resultados não respondem como uma distribuição normal sendo utilizado, portanto, um método estatístico não paramétrico, o teste Wilcoxon Signed Rank (Miller e Miller, 2000). O intervalo de $Z_{\text{calculado}}$ foi comparado com o $Z_{\text{crítico}}$ (Distribuição de Wilcoxon com intervalo de confiança de 95%) para verificar se os resultados de ambos os métodos de análises apresentam diferenças significativas. Foi verificado que há diferença significativa entre os métodos utilizados (Tabela 5).

Tabela 4. Resultados das análises por ASTM D6277 e CG-DIC.

Amostras	Benzeno (%v/v)		Amostras	Benzeno (%v/v)	
	ASTM D6277-01	CG-DIC		ASTM D6277-01	CG-DIC
1	0	0,50	15	0,34	1,40
2	0	0,20	16	0	0,73
3	0,29	0,40	17	0	0,26
4	0,50	1,76	18	0	0,68
5	0	0,21	19	0	0,83
6	0,41	1,52	20	0	0,32
7	0,32	1,33	21	0,37	1,64
8	0	0,43	22	0,39	1,72
9	0	1,00	23	0,25	0,67
10	0,43	1,54	24	0,44	1,69
11	0	0,19	25	0,44	1,01
12	0,17	0,45	26	0	0,54
13	0,62	1,46	27	0	0,31
14	0,24	0,65	28	0,26	0,53

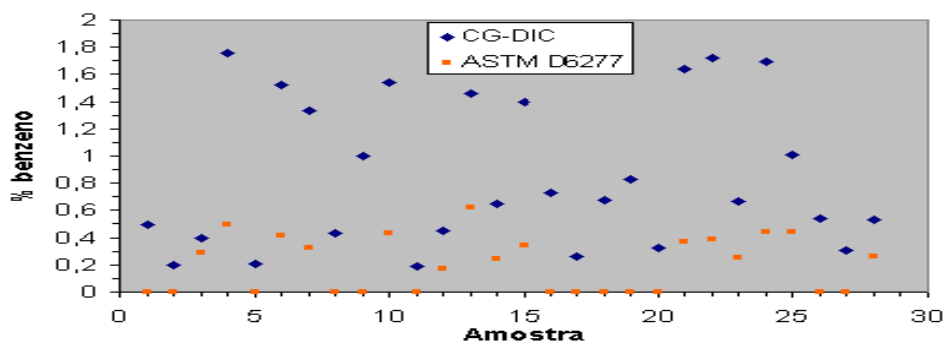


Figura 3. Correlação entre os métodos para quantificação da porcentagem de benzeno.

Tabela 5. Comparação entre os Métodos ASTM D6277 e CG-DIC para Benzeno, usando teste Wilcoxon Signed Rank.

	$Z_{\text{calculado}}$	Z_{tabelado}
ASTM D6277-CG	0 – 406	116 - 290

4. Conclusão

O tratamento estatístico por HCA mostrou-se eficiente, pois selecionou um número menor de amostras representativas com diferentes características.

A avaliação do sistema cromatográfico ocorreu de forma satisfatória conforme aos limites estipulados pela norma ASTM D6733-01.

A metodologia ASTM D6733-01 apresentou-se aplicável em gasolinas automotivas brasileiras na quantificação de parafinas e AEAC, permitindo a sua utilização como método exploratório para gasolinas não conformes.

5. Agradecimentos

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

6. Referências

- American Society for Testing and Materials, ASTM D6733-01 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography, 2001.
- ASSIS, J.C.R., JAEGER, H.V., ALMEIDA, S.Q., TEIXEIRA, L.S.G., PONTES, L.A.M., SOBRINHO, E.V., GUIMARÃES, P.R.B., VIANNA, R.F.; Caracterização dos Principais Componentes da Gasolina Automotiva através de Cromatografia Gasosa; 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás; p. 396; 2003.
- AZEVEDO, D.A., WIEDMANN, L.S.M., d'ÁVILA, L.A.; Adulteration detection of Brazilian gasoline samples by statistical analysis; *Fuel*; v. 84; p. 467-473; 2005.
- 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.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. *Portaria nº 266, de 21 de junho de 2002*. Diário Oficial da União; 24 de junho de 2002;
- GUIMARÃES, A.P., CESÍDIO, E.H., MARTINS, M.T., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR, C.L.; Utilização da Técnica de CG/EM para caracterização de gasolinas; 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás; p. 381; 2003;
- HONG, S., DUTTWEILER, C.M., LEMLEY, A.T., Analysis of MTBE and its degradation products by direct aqueous inject onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection system. *Journal of Chromatography A*, v.857, p.205-216, 1999.
- KANAL, H., *et al*, GC/MS analysis of MTBE, ETBE and TAME in gasoline. *Anal. Chem.*, n.66, p.924-927, 1994.
- LOB, A., BUENAFE, R., ABBAS, N.M., Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. *Fuel*, v.15, p.1861-1864, 1998.
- MEUSINGER, R., Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasoline using 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 371, p. 277-288, 1999.
- MILLER, J.N., MILLER, J.C. *Statistics and Chemometrics of Analytical Chemistry*, Prentice Hall, 2000.
- SOJAK, L., *et al*, Gas-chromatographic-mass spectrometric characterization of all C₅-C₇ alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalene stationary phases. *Journal of Chromatography A*, v.947, p.103-117, 2002.