

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DETECÇÃO DE ADULTERANTES ORGÂNICOS EM GASOLINA

AUTORES:

Felipe A. Piantola; Elaine V. Takeshita; Selene M. A. G. U. de Souza; Antônio Augusto U. de Souza

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

DETECÇÃO DE ADULTERANTES ORGÂNICOS EM GASOLINA

Abstract

Since the fall of the national fuel monopoly, gasoline fraud has become a common practice in Brazil. The efforts of the supervisory agencies in detaining that kind of infraction have not been enough, whereas the number of gas stations to supervise is enormous. This work aims to elaborate a new methodology of analysis of gasoline quality. The method explores the swelling property of vulcanized rubber when it is exposed to organic solvents during short periods of time. Combining the several types of rubber it is possible to detect the presence of different kinds of adulterants in the fuel, quantify and qualify them. Initially, the study evaluated: a) the behavior of two types of SBR rubber, common and food grade, with three organic solvents (toluene, heptane, anhydrous ethanol) and type C gasoline; b) the influence of the extraction process in acetone on the rubbers swelling.

Introdução

Após a queda do monopólio de combustíveis, fraudadores passaram a agir no país, adulterando o combustível com solventes de vários tipos. Os combustíveis adulterados são geralmente vendidos a preços muito abaixo do preço daqueles de qualidade. Devido a essa infração, os postos que vendem combustíveis dentro das especificações são vítimas de concorrência desleal. Em geral, os solventes comerciais possuem menor taxa de imposto fiscal que a gasolina, o que gera também um problema de receita para a União (Pereira *et al.*, 2006).

Apesar dos esforços do governo federal e da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em deter as fraudes, o elevado número de postos no país, em especial nas grandes metrópoles, dificulta a fiscalização dos mesmos.

A adição de solventes ao combustível afeta algumas de suas propriedades físico-químicas, tais como a octanagem, a curva de destilação, a densidade e a pressão de vapor. A queima de combustíveis adulterados eleva a emissão de poluentes, como monóxido de carbono, particulados e hidrocarbonetos, que é um problema comum, principalmente em grandes cidades.

Os solventes utilizados na adulteração da gasolina são compostos orgânicos, assim como a gasolina. Solventes inorgânicos, como a água, não são usados nas fraudes, pois não são miscíveis em gasolina, ocorrendo a formação de duas fases líquidas, o que torna facilmente perceptível a adulteração.

Devido à elevada miscibilidade dos solventes orgânicos em gasolina, o combustível adulterado geralmente não apresenta alterações visualmente perceptíveis. Além disso, muitos dos compostos presentes nesses solventes fazem parte da composição original da gasolina. Este fato dificulta a detecção de adulterações com esses solventes, exigindo muitas vezes o uso de instrumentos analíticos caros e de alta eficiência, disponíveis somente em laboratórios de análises químicas, que demandam tempo e experiência do operador, sendo necessário nesses casos um técnico treinado para realizar os testes e interpretar os dados gerados nas análises. Em geral, podem ser usadas técnicas como espectrometria de massas, ressonância magnética, espectrometria de infravermelho e cromatografia gasosa (Skrobot *et al.*, 2005). Neste último caso, muitas vezes é necessária uma coluna cromatográfica de no mínimo cem metros para a verificação da qualidade da gasolina.

O teste mais simples que pode ser feito para a verificação da qualidade do combustível é o teste da proveta. Entretanto, este só é capaz de determinar o teor de etanol na gasolina comum, sendo ineficaz na detecção de outros compostos orgânicos e de fraudes mais elaboradas.

No Brasil a gasolina Tipo A (gasolina pura) deve ser misturada a uma percentagem de etanol para ser vendida nos postos em todo o país, sendo esta mistura gasolina/etanol denominada gasolina Tipo C. Atualmente a legislação determina que o teor de etanol na gasolina Tipo C seja de 25 ± 1 % v/v.

A adição de etanol anidro à gasolina é o tipo mais comum de fraude devido à sua miscibilidade na gasolina em qualquer proporção de adição. Outros solventes, como querosene, *thinner*, aguarrás, tolueno e, em alguns casos, diesel também são usados pelos fraudadores.

A propriedade de inchamento das borrachas vulcanizadas quando imersas em solventes é há muito tempo conhecida. Durante boa parte do século XX, em especial entre os anos de 1950 e 1960, o seu estudo foi intenso, gerando um grande volume de publicações na área acerca das teorias que envolvem o fenômeno e suas aplicações nas diversas áreas da indústria. Hertz Jr. (1989), por exemplo, estudou o comportamento da borracha nitrílica em misturas de gasolina e metanol. Erman e Baysal (1985) estudaram a influência da temperatura no inchamento. Ottenbride e Fadeeva (1994) encontraram aplicação para o inchamento de matrizes poliméricas na indústria farmacêutica, como sistemas de controle de liberação de medicamentos a fim de diminuir efeitos colaterais.

Ao ser exposta a um solvente a borracha o absorve e incha até um valor máximo de equilíbrio, dependendo de uma série de fatores, mas principalmente da afinidade química entre o polímero que constitui a borracha e o solvente. Desta forma, cada borracha interage e incha de forma diferente com os vários tipos de solventes existentes.

O inchamento de uma borracha é proporcionalmente afetado por variações na concentração de uma determinada substância química em uma mistura de solventes. Este fato faz do inchamento de borrachas vulcanizadas uma ferramenta útil e simples para a detecção de adulterantes em gasolina, uma vez que é um método sensível a variações na concentração de determinados grupos químicos na composição do combustível (Takeshita *et al.*, 2010).

Fazendo uso desses conhecimentos, este trabalho pretende investigar a eficiência do inchamento de borrachas vulcanizadas na detecção de adulterações em combustíveis causadas pela adição de solventes orgânicos aromáticos, alifáticos e oxigenados.

Metodologia

Para o estudo preliminar foram utilizados dois tipos de borracha SBR (*Styrene-butadiene rubber*), conhecidos comercialmente como SBR comum e SBR grau alimentício. O SBR comum trata-se de um tipo grosseiro de borracha, pois não passa por tratamentos especiais para ser comercializado e aplica-se geralmente como forro de superfícies. Já o SBR alimentício é uma borracha que recebe tratamento especial para que possa ter contato com alimentos sem que haja contaminações. Visualmente os dois tipos de SBR podem ser distinguidos pela cor, sendo o comum preto e o alimentício branco.

A borracha SBR foi escolhida por ser facilmente encontrada no mercado local e a um baixo preço. Do uso prático do SBR, sabe-se que esta borracha não é indicada para aplicações em que haja contato com solventes aromáticos devido ao grande inchamento por esses provocado. Isso indica que a borracha SBR tem grande afinidade química por esse tipo de solvente, absorvendo-o em grandes quantidades.

Os ensaios de inchamento foram feitos com etanol anidro, heptano, tolueno e gasolina C (75% gasolina A e 25% etanol anidro em % v/v). O heptano foi escolhido como representante dos solventes

alifáticos e o tolueno como o representante dos aromáticos. A gasolina tipo C foi preparada pela adição de 25% v/v de etanol anidro à gasolina tipo A.

A Tabela 1 mostra um resumo da composição química da gasolina Tipo A usada neste trabalho. A gasolina A foi doada pela BR-Distribuidora e provém da Refinaria Presidente Getúlio Vargas-REPAR. A composição química da gasolina A foi determinada usando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (GC-FID) da Varian modelo CP-3800 usando uma coluna de 100 m x 0,25 mm x 0,5 µm conectada a um espectrômetro de massa (MS) da Varian Saturn 2000. O volume injetado foi de 0,3 µL. Os componentes individuais da amostra da gasolina foram caracterizados usando o método de análise detalhada de hidrocarbonetos DHA e com o software StarDHATM.

Teor de hidrocarbonetos por grupos			
Tipo de Hidrocarboneto	% Massa	% Volume	% Mol
Aromáticos Totais	22,389	18,641	18,547
Iso-Parafinas Totais	20,845	22,846	21,815
Naftenos Totais	21,679	20,664	20,892
Olefinas Totais	15,879	17,303	20,146
Oxigenados Totais	0,237	0,214	0,300
Parafinas Totais	14,835	16,186	15,495
Total Desconhecidos	4,136	4,146	2,806
Etanol	0,000	0,000	0,000
Total	100,00	100,00	100,00

Tabela 1 - Composição química da gasolina Tipo A por grupos de hidrocarbonetos.

Para a realização dos testes de inchamento, as borrachas foram cortadas em peças de 5cm x 2,5cm x 2mm, seguindo as especificações da norma ASTM D471 (ASTM-D471 98, 1998).

Antes de serem submetidas ao inchamento, algumas peças passaram por um processo prévio de extração através de imersão em acetona grau PA em frascos de 150mL com tampa, durante 15 dias, passando por um processo posterior de secagem para a remoção completa da acetona das borrachas. A extração tem o objetivo de remover, do interior da matriz polimérica, compostos remanescentes dos processos de fabricação e conformação da borracha.

Os inchamentos das borrachas com extração e sem a extração foram estudados para os solventes heptano, tolueno, etanol anidro e gasolina C, com as borrachas SBR comum e grau alimentício.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, imergindo três peças de borracha simultaneamente no mesmo recipiente com solvente. A temperatura de inchamento foi de 25°C.

A determinação do grau de inchamento dos corpos de prova foi feita através de medidas consecutivas da variação de massa da borracha ao longo de uma hora.

As variações percentuais de massa da borracha ($\Delta m\%$) com o tempo podem ser obtidas através da relação mostrada na Equação 1, sendo m_c a massa do corpo e m_{ci} a massa do corpo de prova no tempo inicial de inchamento.

$$\Delta m\% = \frac{m_c - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Resultados e Discussão

Comparação do inchamento de dois tipos de borrachas de estireno-butadieno (SBR)

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas de inchamento mássico das borrachas SBR comum e grau alimentício, respectivamente, ao longo de 60 minutos de exposição em cada um dos solventes - tolueno, heptano, etanol anidro e gasolina C. Estas figuras também mostram o intervalo de 95% de confiança de cada média dos resultados realizados em triplicata, de onde se observa uma boa distinção das diferentes curvas devido aos estreitos intervalos.

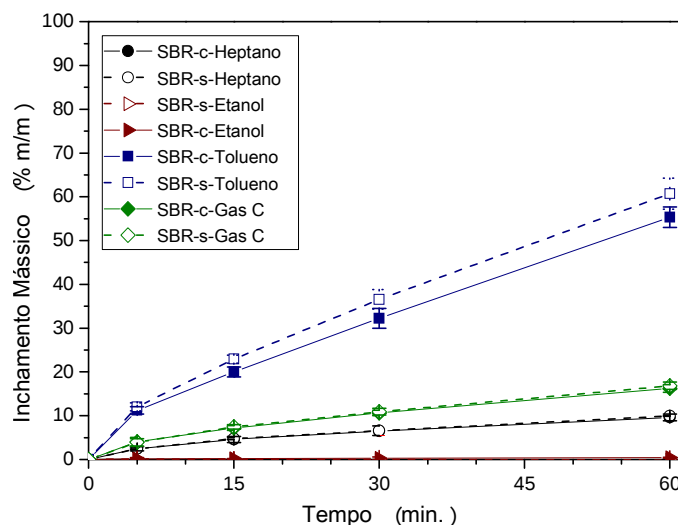


Figura 1 – Inchamento mássico da borracha SBR comum ao longo de 60 minutos de exposição em cada um dos solventes tolueno, heptano, etanol anidro e gasolina C, para duas situações: com (-c-) e sem (-s-) extração prévia das borrachas em acetona.

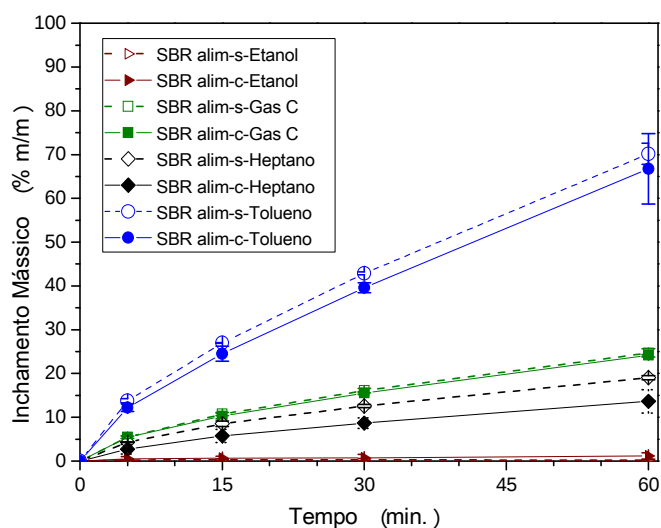


Figura 2 - Inchamento mássico da borracha SBR comum ao longo de 60 minutos de exposição em cada um dos solventes tolueno, heptano, etanol anidro e gasolina C, para duas situações: com (-c-) e sem (-s-) extração prévia das borrachas em acetona.

A análise comparativa dessas curvas mostra que o inchamento de ambos os tipos de borracha é consideravelmente mais intenso com o tolueno do que com os demais solventes. Para a gasolina C e para o heptano, o inchamento é inferior àquele apresentado com tolueno para ambas as borrachas de SBR. Com etanol anidro, as borrachas mostram inchamentos discretos, não passando de 1,5% no caso do SBR alimentício e de 0,5% para o SBR comum. O inchamento do SBR alimentício mostrou-se superior em magnitude em todos os casos estudados, ou seja, para todos os solventes.

Embora a borracha de SBR alimentício mostre maiores graus de inchamento com tolueno do que a de SBR comum, a primeira também apresenta uma variação de massa maior para o heptano, o

que mostra que ambas são afetadas de modo semelhante pelos solventes, mudando apenas a magnitude do efeito; tal efeito se credita ao fato de a borracha alimentícia sofrer um processamento especial em sua fabricação.

A composição química da gasolina varia de acordo com uma série de fatores, como tipo de processo e origem, ou seja, não existe uma composição padrão da gasolina. Entretanto, para que os parâmetros de qualidade do combustível sejam alcançados, tais como octanagem e volatilidade, esta composição não pode se alterar demasiadamente, principalmente quanto ao teor de aromáticos.

A adição de um solvente aromático, como tolueno, na gasolina C provocará um inchamento superior ao esperado se a gasolina fosse de qualidade. Este fato torna o SBR um bom detector de adulterantes aromáticos em gasolina, pois a grande disparidade entre o grau de inchamento mássico das borrachas de SBR nos solventes tolueno e em gasolina C permite identificar variações no teor de deste composto aromático na gasolina.

Devido à semelhança no grau de inchamento provocado nas borrachas de SBR pelo heptano e pela gasolina C, a utilização destas borrachas como meio de detecção de adulterações da gasolina utilizando compostos alifáticos não é a mais recomendada.

Apesar de mostrar inchamento mássico mais intenso que o SBR comum, o SBR alimentício possui a desvantagem de ser um tipo de borracha mais cara. Sendo as duas borrachas semelhantes, assim como os efeitos de inchamento causado pelos solventes, a escolha do SBR comum sobre o SBR alimentício como meio de detecção de adulterantes em gasolina é financeiramente mais atraente.

Estudo da influência do processo prévio de extração em acetona sobre o inchamento

Nas Figuras 1 e 2 também é possível comparar os efeitos do tratamento de extração prévia das borrachas em acetona, onde podem ser observadas as diferenças provocadas sobre o inchamento utilizando-se a extração (linhas cheias) em relação àquelas borrachas que não sofreram extração em acetona (linhas pontilhadas).

O estudo da influência da aplicação do tratamento prévio de extração das borrachas com acetona mostrou que até o tempo de 60 minutos, para ambas as borrachas de SBR e nos diversos solventes empregados, as borrachas que não passaram pelo procedimento de extração apresentaram, em geral, inchamento levemente superiores ao daquelas que sofreram a extração em acetona.

Nas corridas com etanol anidro e com gasolina C não foram verificadas diferenças consideráveis entre os inchamentos das borrachas de SBR com e sem extração. Já com o heptano, houve diferença significativa entre os inchamentos das borrachas com e sem a extração para o SBR alimentício, sendo o inchamento das peças sem extração superior ao daquelas com extração, diferença esta que não é observada com o SBR comum. No caso do tolueno, para ambos os tipos de SBR, a extração mostrou efeitos discretos em comparação ao caso sem extração.

A Figura 3 apresenta as diferenças percentuais médias do inchamento mássico entre gasolina C e heptano, e entre gasolina C e tolueno, para o SBR comum com e sem extração em diferentes períodos de tempo. Comparando-se os dados de inchamento mássico do SBR comum sem extração, obtidos em 60 minutos, observa-se que a variação mássica da borracha em tolueno é 43,9% maior do que em gasolina C. Para as borrachas que passaram pela extração, essa diferença cai para 39,1%. A comparação mostra também que o inchamento do SBR comum em 60 minutos é 6,9% mais intenso em gasolina C do que em heptano quando a borracha não passa por extração. Se a borracha passa por extração, o incremento de massa da borracha é de 6,6%.

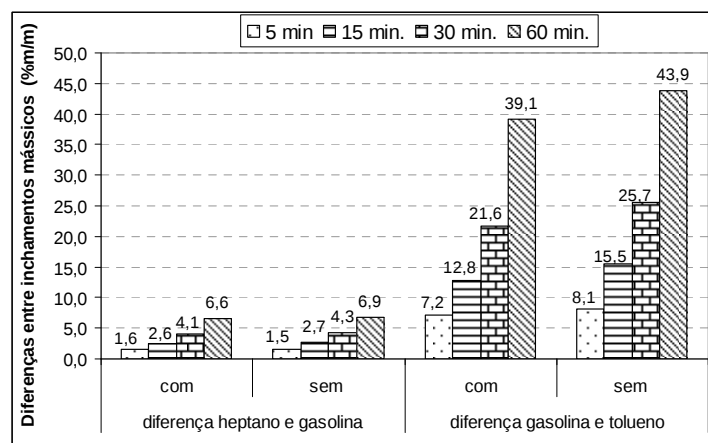


Figura 3 – Diferença percentual entre dois solventes sobre o grau de inchamento mássico da borracha SBR comum, com e sem a extração prévia em acetona.

Inchamento de SBR comum com vários teores de etanol na mistura com gasolina

Um dos tipos mais comuns de adulteração da gasolina envolve a adição em excesso de etanol anidro, em porcentagens superiores a 25% em volume. Para mostrar a influência da variação do teor de etanol anidro da gasolina C sobre o perfil de inchamento, foram feitos ensaios de inchamento com a borracha SBR comum. Esta borracha sofreu o processo prévio de extração em acetona como descrito na metodologia.

Os resultados são mostrados na Figura 4, onde se pode observar claramente a diferença de inchamento mássico provocado entre as diferentes quantidades de etanol anidro na gasolina, a partir de 0 até 100% de etanol. O gráfico apresenta também a curva de inchamento do SBR comum com heptano puro para efeitos de comparação.

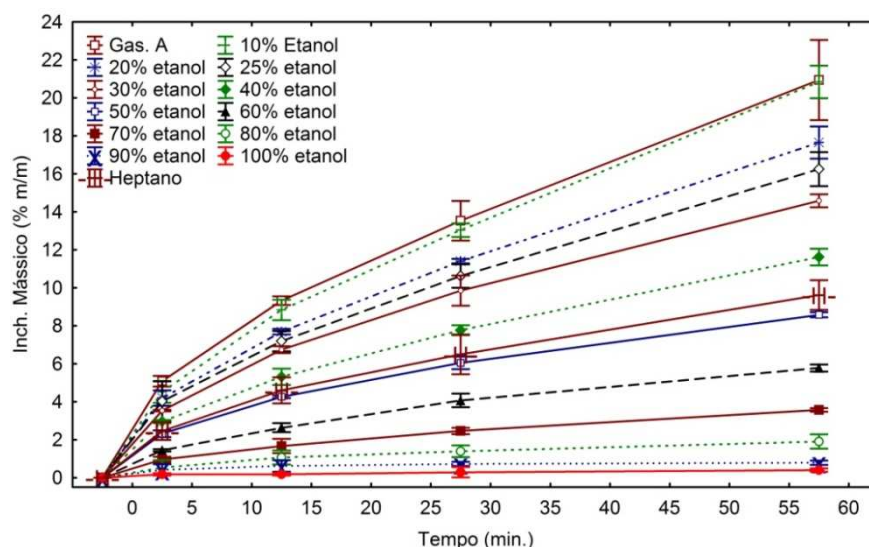


Figura 4 – Inchamento mássico do SBR comum em função do teor de etanol na gasolina e heptano puro.

Observa-se nitidamente que quanto maior for o teor de etanol anidro na gasolina, menor será o grau de inchamento da borracha, sendo praticamente zero este valor quando se utiliza etanol puro.

Para teores de etanol maiores que 50% na gasolina, as curvas de inchamento não se confundem com o efeito provocado pela adição de heptano. Para misturas contendo menos que 50% de etanol

anidro na gasolina, o efeito sobre o inchamento da borracha se assemelha ao provocado pela diluição da gasolina com um solvente alifático, no caso, heptano.

Conclusões

Notou-se através da análise das curvas de inchamento que a variação mássica de ambas as borrachas de SBR (comum e grau alimentício), com e sem extração prévia em acetona, segue um padrão de intensidade que depende do solvente empregado. O maior inchamento ocorre com tolueno, seguido pelo provocado pela gasolina C, pelo heptano e por último pelo etanol anidro. Os elevados valores de inchamento mássico das borrachas em tolueno fazem do SBR uma borracha apta à detecção de fraudes de adulteração da gasolina pela adição de tolueno, um composto aromático. A baixa absorção de etanol ocorre para ambas as borrachas de SBR, para os casos com e sem extração prévia em acetona. Devido ao seu valor de mercado inferior, o SBR comum é mais atraente que o SBR alimentício para fins de detecção de adulterações em gasolina. Para o SBR comum, observou-se que o grau de inchamento desta borracha diminui com a elevação do teor de etanol anidro na mistura com gasolina. Apesar de simples, o método proposto para a verificação da qualidade da gasolina com base na determinação do grau de inchamento de borrachas mostra-se promissor. Outros estudos se fazem necessários ainda para melhor compreender o efeito de outras variáveis sobre o inchamento das borrachas.

Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, através do Programa de Formação de Recursos Humanos ANP-MME/MCT-PRH09, pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

ASTM-D471-98e1. Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids, ASTM International, Jan. 1998.

ERMAN, B. e B. M. BAYSAL. Temperature Dependence of Swelling of Polystyrene Networks. *Macromolecules*, v.18, n.9, p.1696-1700. 1985.

HERTZ JR., D. L. Solubility parameter concepts - A new look. In: Meeting of Rubber Division, American Chemical Society., 1989, Mexico City. Proceedings of Meeting of Rubber Division, American Chemical Society. Mexico City. May 9-12, 1989.

OTTENBRIDE, R. M.; FADEEVA, N. Polymer Systems for Biomedical Applications: An Overview. *Polymeric Drugs and Drug Administration*. Washington, DC, p.1-14, 1994.

PEREIRA, R. C. C. *et al.* Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. *Energy & Fuels* v.20, n.3, p.1097-1102, Dec. 2006.

SKROBOT, V. L. *et al.* Identification of Adulteration of Gasoline Applying Multivariate Data Analysis Techniques HCA and KNN in Chromatographic Data. *Energy & Fuels*, v.19, p.2350-2356, Jul. 2005.

TAKESHITA, E. V., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI U. SOUZA, S. M. A., Patente – Processo e Dispositivo de Detecção de Adulterantes em Fluidos, Patente, Privilégio de Inovação número [221003401567](#), Patente [INPI PI 017100001128](#), 28 de Julho de 2010 (Depósito).