

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DA GASOLINA COM SOLVENTE PARA BORRACHA

ACADÊMICA: Ana Paula Dondóssola Dagostin

Florianópolis – 2003

ACADÊMICA: Ana Paula Dondóssola Dagostin

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DA GASOLINA COM SOLVENTE PARA BORRACHA

Relatório de Estágio Supervisionado
realizado na Universidade Federal de Santa
Catarina – Central de Análises – no período
de 25 de outubro de 2002 a 28 de fevereiro
de 2003.

Orientador: Prof. Antônio Carlos Joussef
Técnico Supervisor: Denyo Silva



03739628

Florianópolis, Santa Catarina.

Fevereiro / 2003

201227

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que auxiliaram, de alguma forma, na realização deste estágio.

Agradecer ao Professor Antônio Carlos Joussef pela orientação e oportunidade para a realização do estágio.

Agradecer a Empresa Anjo Química do Brasil, em especial ao Engenheiro Gelson Philippi, pelo material cedido.

Aos professores Eduardo Carasek e Dilson Zanette.

Agradecer a todos que me auxiliaram no laboratório, Denyo, Fábio, Daliana e Renata.

Agradecer também aos meus colegas de faculdade pela amizade conquistada nestes quatro anos.

A meus pais Ademir e Bernadete, juntamente com meus irmãos Alexsandro e Alexandre pela confiança e pelo apoio para a realização deste curso.

A Deus, por toda força e sabedoria.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	v
1 RESUMO	6
2 INTRODUÇÃO.....	7
2.1 OBTENÇÃO DA GASOLINA E DO ÁLCOOL	7
2.1.1 Das jazidas às refinarias	7
2.1.2 Obtenção da gasolina	8
2.2 O QUE É GASOLINA?.....	9
2.2.1 Tipos de Gasolina	10
2.2.2 Número de Octano.....	12
2.2.3 Índice Antidetonante	12
2.2.4 Composição da Gasolina	13
2.3 SOLVENTES USADOS ILEGALMENTE	14
2.3.1 Classificação dos Solventes	14
2.3.2 Solventes na Gasolina	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	16
3.1 SOLVENTES UTILIZADOS	16
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	16
4 METODOLOGIA	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1 ANÁLISE DE GASOLINA.....	21
5.1.1 Gasolina Comum	21
5.1.2 Gasolina Contaminada com 10% de Solvente para Borracha	23
5.1.3 Gasolina Contaminada com 20% de Solvente para Borracha	24
5.1.4 Gasolina Contaminada com 30% de Solvente para Borracha	25
5.1.5 Gasolina Contaminada com 40% de Solvente para Borracha	25
6 CONCLUSÃO.....	30
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de destilação do petróleo.....	9
Figura 2: Esquema de destilação da gasolina.	16
Figura 3: Aparelho de Karl Fischer.....	17
Figura 4: Aparelho de Cromatografia Gasosa (Cromatógrafo GC – 17 A, Shimadzu).....	17
Figura 5: Curva de destilação da gasolina comum.	22
Figura 6: Curva de destilação da gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha.....	24
Figura 7: Curva de destilação da gasolina contaminada com 20% de solvente para borracha.....	24
Figura 8: Curva de destilação da gasolina contaminada com 30% de solvente para borracha.....	25
Figura 9: Curva de destilação da gasolina contaminada com 40% de solvente de borracha.....	26
Figura 10: Cromatograma da gasolina comum em coluna CP–SIL 8.	27
Figura 11: Cromatograma do solvente para borracha em coluna CP–SIL 8.....	27
Figura 12: Cromatograma da gasolina com 10% de solvente para borracha em coluna CP-SIL 8.	28
Figura 13: Cromatograma da gasolina com 40% de solvente para borracha em coluna CP-SIL 8.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da destilação de uma amostra de gasolina comum.	22
Tabela 2: Resultados da destilação da gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha.	23

1 RESUMO

Este relatório se refere a uma pesquisa realizada na Central de Análises. Tem como objeto o estudo da contaminação da gasolina, em percentagens diferentes, de solvente para borracha. As análises foram realizadas com base nas normas da Petrobrás e ABNT. Os ensaios realizados envolveram alguns equipamentos e técnicas, tais como: análise do teor de água, através do Reativo de Karl Fischer; análise do teor de álcool, controle alcoólico dos combustíveis; destilação fracionada de misturas e análise por cromatografia gasosa, com um Cromatógrafo GC – 17 A Shimadzu. Todas as análises e seus resultados são discutidos no decorrer deste trabalho.

2 INTRODUÇÃO

A Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina é um órgão que tem como objetivo o apoio à pesquisa básica e aplicada, bem como a prestação de serviços analíticos à comunidade universitária, ao setor industrial e a comunidade em geral. O trabalho de pesquisa foi realizado através do processo de destilação da gasolina de acordo com as normas da Petrobrás.

2.1 OBTENÇÃO DA GASOLINA E DO ÁLCOOL

2.1.1 Das jazidas às refinarias

Supõe-se que o petróleo existe na natureza há 40 milhões de anos. Sua formação iniciou-se quando restos de animais e vegetais, juntamente com a lama e pedaços de rochas trazidos pelos rios, foram se depositando no fundo dos oceanos e constituindo grandes camadas de lodo. Com o passar do tempo, outros sedimentos se acumularam no fundo dos oceanos, recobrando o antigo lodo e comprimindo-o com seu peso. Os restos de animais e vegetais ficaram, assim, submetidos à grande pressão. Esse fato, aliado à alta temperatura local e a ausência de oxigênio, permitiu que bactérias transformassem lentamente os restos de animais e vegetais em petróleo.¹

O petróleo é encontrado no estado líquido ou com consistência semelhante a da graxa. Ele é uma mistura de inúmeras substâncias formadas quase exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos; apresenta também pequenas quantidades de compostos contendo átomos de enxofre, fósforo e nitrogênio.

Atualmente, só se encontra petróleo em jazidas subterrâneas, localizadas através de muitos estudos geológicos, e depois de muitas dessas pesquisas é que se decide a perfuração de um poço. A perfuração dos poços é feita com brocas especiais, capazes de vencer rochas extremamente duras. Um poço pode apresentar até 5.000 metros de profundidade, mobilizando dezenas de profissionais especializados e numerosos equipamentos. O petróleo retirado do subsolo é conduzido para as refinarias através de grandes tubos, os oleodutos, ou de imensos navios. Só então é destilado, isto é, seus componentes são separados (entre eles, a gasolina).

2.1.2 Obtenção da gasolina

Gás liquefeito, gasolinas, naftas, óleo diesel, querosene, óleos combustíveis, asfaltos, lubrificantes, solventes, parafinas, são todos produtos obtidos do petróleo.¹

Através da destilação fracionada, os componentes do petróleo são separados em frações. Os hidrocarbonetos que constituem cada fração possuem moléculas de tamanhos semelhantes. Para destilar o petróleo, é necessário conduzi-lo dos tanques de armazenamento para uma fornalha, onde é aquecido, vaporizando-se. Transforma-se, assim, numa mistura líquido-vapor. Essa mistura é introduzida na torre de fracionamento, onde ocorre a destilação.

A torre de destilação é uma grande coluna cilíndrica vertical, que possui vários pratos horizontais, os quais se intercomunicam. Cada prato possui uma temperatura diferente – quanto mais alta sua localização na torre, menor sua temperatura.

A fração que corresponde à gasolina apresenta faixa de ebulição entre 40 e 200°C. É formada por hidrocarbonetos que possuem de 5 a 10 átomos por moléculas, sendo o seu principal componente o octano, C_8H_{18} .

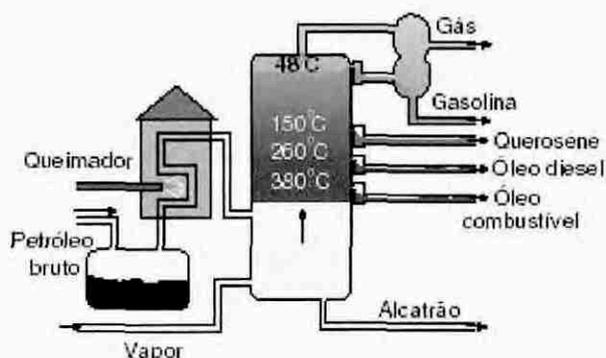
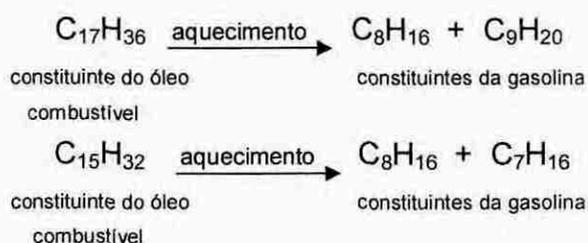


Figura 1: Esquema de destilação do petróleo.

O consumo crescente dos derivados do petróleo provocou o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas que possibilitaram o melhor aproveitamento do petróleo bruto. A maior ou menor produção de cada derivado é determinada pelas exigências do consumo interno. Assim, a produção em massa de veículos automotivos demandou um aumento da produção de gasolina; com isso, aperfeiçoaram-se técnicas de refino, e foi desenvolvido um novo método de obtenção da gasolina: o craqueamento (do inglês *to crack*, "quebrar").

O craqueamento consiste em promover a quebra das moléculas maiores de hidrocarbonetos, transformando-as em moléculas mais simples, através do aquecimento na presença de um catalisador.



2.2 O QUE É GASOLINA?

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade por produtos oxigenados. Os hidrocarbonetos que

compõem a gasolina (hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados) são, em geral, mais “leves” do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica. Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, nitrogênio e compostos metálicos, todos em baixas concentrações.²

A gasolina comercializada nos postos de serviços no Brasil é uma mistura de gasolina com álcool etílico anidro, numa proporção que pode variar de 20 a 24 +/- 1% em volume.

Cerca de 98% da gasolina brasileira é produzida nas refinarias da Petrobrás. Os 2% restantes são produzidos em duas refinarias privadas: Mangueiras (RJ) e Ipiranga (RS). O álcool é produzido por mais de uma centena de destilarias particulares localizadas no estado de São Paulo e na Região Nordeste.²

2.2.1 Tipos de Gasolina

São produzidos pelas refinarias dois tipos de gasolinas: Gasolina Comum Tipo A e Gasolina Premium Tipo A. Além desses dois tipos, são também definidos e especificados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo), três tipos de gasolina para comercialização em postos revendedores e/ou consumidores finais: Gasolina Comum Tipo C, Gasolina Aditivada e Gasolina Premium Tipo C.²

- **Gasolina Comum Tipo A:** É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é à base da Gasolina Comum Tipo C disponível para consumidores finais nos postos revendedores.

- **Gasolina Premium Tipo A:** É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela Gasolina

Comum Tipo C. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da Gasolina Premium Tipo C disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda.

- **Gasolina Comum Tipo C:** É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à Gasolina Comum Tipo A. A porcentagem deste álcool na gasolina final pode variar entre 20 e 24% em volume, conforme prevê a Legislação, (apresentando uma octanagem de no mínimo 80 MON e IAD 87).

- **Gasolina Aditivada:** As companhias distribuidoras adicionam a uma parte da Gasolina Comum Tipo A, além do álcool etílico, aditivos que conferem à gasolina características especiais. Neste caso, a gasolina comum passa a ser comercializada como Gasolina C Aditivada ou simplesmente, Gasolina Aditivada. O pacote de aditivos multifuncionais adicionados na gasolina possui características detergentes e dispersantes e tem a finalidade de melhorar o desempenho do produto. O produto contribui para minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como no coletor e hastes e sedes das válvulas de admissão.

- **Gasolina Premium Tipo C:** É a Gasolina Premium que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras através da adição do álcool etílico anidro à Gasolina Premium Tipo A, nas mesmas porcentagens praticadas para a gasolina comum (entre 20 e 24% conforme a Legislação em vigor). Difere da gasolina comum pela maior octanagem. É especialmente indicada para veículos cujos motores possuam alta taxa de compressão. Recebe também a adição do mesmo pacote de aditivos utilizados na Gasolina Aditivada.

- **Gasolina BR Supra:** Difere da gasolina comum pela presença de aditivos detergentes e dispersantes, que tem a função de manter limpo o sistema de combustível, incluindo os bicos injetores e as válvulas do motor. Recebe, por força da Lei Federal, a adição de 20 a 24% de álcool anidro. Recebe também um corante que a deixa com a cor verde, para diferenciá-la da gasolina comum. Pode

ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina, especialmente os equipados com injeção eletrônica. ²

2.2.2 Número de Octano

O número de octano, a octanagem, da gasolina indica sua resistência a detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-heptano (número de octano igual a zero). Exemplificando, uma gasolina apresentará uma octanagem igual a 80, se durante o teste, apresentar a detonação apresentada por uma mistura que contém 80% em volume de iso-octano e 20% em volume de n-heptano. A avaliação da octanagem da gasolina é justificada pela necessidade de garantir que o produto atenda as exigências dos motores nos tempos de compressão e de expansão (quando ocorrem aumentos de pressão e temperatura) sem entrar em auto-ignição. Para avaliação da octanagem das gasolinas automotivas foram desenvolvidos dois métodos: ²

- **Método MON (Motor Octane Number) ou Método Motor:** Avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeiras com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens. O número de octano motor é o atualmente especificado para a gasolina brasileira contendo álcool etílico (gasolina tipo C, comum ou aditivada).

- **Método RON (Research Octane Number) ou Método Pesquisa:** Avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada pela Octanagem MON, como acontece ao “arrancarmos” o veículo em um sinal.

2.2.3 Índice Antidetonante

Atualmente, adota-se o Índice Antidetonante (IAD) como o representante do desempenho antidetonante do combustível. O IAD é definido como a média entre as octanagens medidas pelos métodos RON e MON, ou seja, $IAD = (MON + RON)/2$.

2.2.4 Composição da Gasolina

- **Porcentagem de Álcool Etilico Anidro:** É uma indicação do percentual de álcool etílico presente na gasolina automotiva. A avaliação desta característica é de grande importância, pois se o produto é adicionado em excesso, ou em teor menor que o especificado, poderá comprometer o bom funcionamento dos veículos. A adição de álcool serve para aumentar a octanagem da gasolina.

- **Porcentagem de Aromáticos:** Expresso em teor de compostos aromáticos (compostos que possuem o anel benzênico, C_6H_6) presentes na gasolina. Estes compostos conferem à gasolina uma boa resistência à detonação apresentando, isoladamente, um maior nível de octanagem MON e RON do que os demais componentes deste combustível. Os aromáticos possuem a tendência de gerar mais fumaça e depósitos de carbono, durante a queima no motor, do que o verificado para os compostos saturados e olefínicos. Também é característica dos aromáticos a sua capacidade de promover o ataque aos componentes de material plástico e de borracha dos veículos.

- **Porcentagem de Olefinas:** Indica a concentração de hidrocarbonetos carbono-carbono. Altos teores de olefinas são responsáveis pela instabilidade química da gasolina, pois apresentam a tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor. Estas reações geram polímeros (goma) e altera a coloração da gasolina.

- **Porcentagem de Saturados:** Indica o teor de hidrocarbonetos saturados, de cadeia linear ou cíclica (parafinas e naftênicos), presentes no produto. Esses compostos formam cerca de 40% da gasolina automotiva.

2.3 SOLVENTES USADOS ILEGALMENTE

Este é um assunto que vem sendo abordado em todo o país, a utilização de solventes em fraudes fiscais e adulteração da qualidade dos combustíveis. Essas fraudes podem ainda dar origem à adoção de preços predatórios, ensejando a concorrência desleal. Os preços de muitos solventes são mais viáveis que o próprio preço da gasolina por litro. Solventes são produtos que têm capacidade de dissolver outros produtos sem modificar-lhes as propriedades químicas.³

2.3.1 Classificação dos Solventes

Os solventes pertencem aos seguintes grandes grupos:

- Terpenos
- Hidrocarbonetos (alifáticos, naftênicos, aromáticos)
- Oxigenados (álcoois, ésteres, cetonas, glicóis)
- Furanos
- Nitroparafinas
- Clorados e clorofluorados

Neste trabalho está focalizado o grupo dos hidrocarbonetos, pois são estes os que estão sendo usados para cometer adulteração nos combustíveis. Os solventes deste grupo provêm da destilação do petróleo, sendo amplamente usado devido a seu baixo custo e larga faixa de aplicações. São produtos quimicamente não polares, com baixo poder solvente, portanto, sendo utilizado como diluentes de substâncias orgânicas de fraca polaridade.

Os hidrocarbonetos mais encontrados nos combustíveis comprovando a adulteração dos mesmos são: hexano, querosene, solvente para borracha, aguarrás, etc.

2.3.2 Solventes na Gasolina

Assim como os solventes, a gasolina é um derivado do petróleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos.³

A contaminação da gasolina com esses solventes reduz a octanagem abaixo do mínimo especificado, trazendo assim problemas ao motor dos automóveis. A adição desses solventes, quando desbalanceada, pode implicar ainda em problemas de ataque a componentes do sistema de carburação/injeção, bem como da natureza ambiental, podendo ter assim duas conseqüências econômicas importantes:

- Concorrência desleal: a adição de solventes permite a prática de preços inferiores. Os agentes passam a concorrer em bases não econômicas;
- Fraude fiscal: a adição de solventes fora da refinaria permite a evasão fiscal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 SOLVENTES UTILIZADOS

Na realização deste trabalho foram utilizados solventes voláteis, dentre eles o principal, a gasolina comum. Esta gasolina foi obtida através de alguns postos da Região de Florianópolis.

Com o objetivo de comprovar a contaminação da gasolina foram realizados diversos ensaios com solventes fornecidos pela Empresa Anjo Química do Brasil. Dentre estes solventes, o mais utilizado neste trabalho foi o Solvente para Borracha.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O processo para a realização de uma análise de gasolina segue normas estabelecidas pela Petrobrás. E um dos métodos utilizados é a destilação, conforme esquema da figura 2. Neste equipamento utiliza-se um balão de 100 mL, um condensador, uma manta para aquecimento, um termômetro, e uma proveta para recolher o destilado.

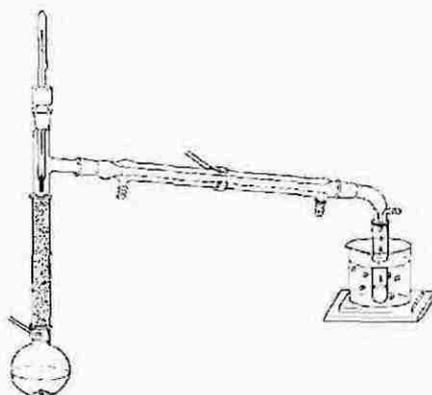


Figura 2: Esquema de destilação da gasolina.

Outro equipamento utilizado é o Karl Fischer, figura 3. Ele é usado para determinar o teor de água nos combustíveis.



Figura 3: Aparelho de Karl Fischer.

E o último equipamento utilizado foi o de cromatografia gasosa, conforme figura 4. Este aparelho foi utilizado para a verificação da adulteração da gasolina.



Figura 4: Aparelho de Cromatografia Gasosa (Cromatógrafo GC – 17 A, Shimadzu).

4 METODOLOGIA

Os ensaios no laboratório foram realizados de acordo com as normas da Petrobrás, seguida pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Uma das primeiras análises realizadas quando a gasolina chega à Central de Análises é o aspecto do combustível. É um teste que dá indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. A gasolina deve se apresentar límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem e etc.

Em seguida é feita a análise da cor da gasolina, onde indica a tonalidade característica do produto. No caso da gasolina tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (gasolina de aviação) e rosa (reservada para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina – MEG).

Depois se determina o valor da densidade da gasolina. Sua densidade é medida através de um densimêtro, que deve estar na faixa de $0,75 - 0,76 \text{ g/cm}^3$.

O teor de água é realizado no Reativo de Karl Fischer, conforme visto anteriormente, através de um eletrodo e uma mistura de iodo e dióxido de enxofre. A determinação do teor de água nos combustíveis deve-se ao fato que a presença de água no mesmo acarreta a corrosão das partes interiores dos motores, podendo também provocar uma diminuição do potencial de combustão e consumo maior de combustível. O teor de água estabelecido hoje não deve ultrapassar os 0,20%. Este teor é encontrado através de uma média de várias titulações. Em primeiro lugar faz-se a calibração do Reativo de Karl Fischer. Com uma fração de metanol se faz a titulação com a solução de Karl Fischer, retirando assim toda a água presente no metanol. Em seguida coloca-se uma quantidade conhecida de água destilada, começando então a titulação da solução, anotando-se o volume gasto de Karl Fischer. Desta maneira faz-se o mesmo com uma alíquota de 5 mL de gasolina que se quer analisar. Com o volume gasto de Karl Fischer para a gasolina consegue-se calcular a quantidade de água que possui o combustível.

O teor de álcool é realizado através da análise em uma bureta, onde se acrescenta 10 mL de uma solução de NaCl 5% com 15 mL da gasolina a ser analisada, que é o volume inicial da gasolina. Agita-se a bureta e deixa-se em repouso até que ocorra toda a separação dos dois líquidos. Lê-se então o volume final da gasolina na bureta e através da regra encontra-se o percentual de álcool na gasolina analisada.

$$\% \text{ álcool} = \frac{(V_{\text{inicial}} - V_{\text{final}})}{V_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

E o último ensaio realizado é a destilação, onde avalia as características de volatilidade da gasolina. Destilação é um dos processos para separação de misturas, ou seja, isolar seus componentes. Este teste além de ser utilizado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene, etc. Partindo deste processo obtém-se alguns pontos específicos, estes pontos são coletados com 5%, 10%, 40%, 50%, 85% e 90% de volume recuperado do destilado. No começo de cada destilação são relacionadas às condições de trabalho, tais como: temperatura ambiente, temperatura da gasolina (esta temperatura deve ser de 13°C a 18°C), pressão, temperatura inicial de destilação, temperatura final de destilação, volume recuperado e volume do resíduo (volume do balão). Destila-se em torno de 100 mL de gasolina para cada análise, anotando-se então a temperatura inicial de destilação, os volumes recuperados de destilado de 5 em 5 mL, anotando-se também a temperatura final de destilação, que é medida após a evaporação de todo o líquido do fundo do balão.

Estas análises foram realizadas para uma amostra de gasolina comum. Em seguida prepararam-se algumas misturas de gasolina comum com 10%, 20%, 30% e 40% de solvente para borracha, cedido pela Empresa Anjo Química do Brasil – Criciúma/SC. Com estas gasolinas contaminadas repetiram-se as mesmas análises descritas anteriormente.

Em seguida foram realizados ensaios por cromatografia gasosa, para comprovar as adulterações das gasolinas. Todas as análises foram realizadas sob as mesmas condições. Para este tipo de análise utilizou-se uma coluna CP – SIL 8 de 50 metros. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. A análise teve como temperatura da coluna 40°C por 5 minutos e uma temperatura final de 280°C, com taxa de aquecimento de 8°C por 5 minutos. Ao alcançar 100°C manteve-se a temperatura por 10 minutos até o final da análise. O detector utilizado foi o de chama. A primeira injeção no cromatógrafo foi feita com a gasolina comum, foram injetados cerca de 10µL, em seguida injetou-se 10µL do solvente para borracha, e depois gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha, e mais tarde uma gasolina contaminada com 40% de solvente para borracha.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na realização dos testes da gasolina adulterada através da adição do solvente para borracha, obtém-se primeiramente os dados de uma amostra de gasolina comum. As análises utilizadas para obtenção desses dados, como teor de água, teor de álcool e o processo de destilação já foram mencionadas anteriormente.

5.1 ANÁLISE DE GASOLINA

5.1.1 Gasolina Comum

Aspecto: límpido

Cor: amarela

Densidade: 0,7585 g/cm³

Teor de álcool: 24%

Teor de água: 0,17%

Destilação:

Temperatura ambiente: 27°C

Temperatura gasolina: 14°C (esta temperatura deve ser de 13°C a 18°C)

Pressão: 770 torr

Temperatura inicial de destilação: 40°C

Temperatura final de destilação: 197°C

Volume recuperado: 97 mL

Volume do resíduo: 1,1 mL

O resultados da destilação de uma amostra de gasolina comum estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Resultados da destilação de uma amostra de gasolina comum.

Volume Recuperado (%)	Temperatura (°C)
5	52
10	57
15	59
20	62
25	65
30	66
35	69
40	71
45	73
50	74
55	74
60	75
65	116
70	130
75	150
80	157
85	169
90	175
95	192

A partir dos dados coletados, relacionados na tabela 1, constrói-se uma curva de destilação, para melhor visualização da análise.

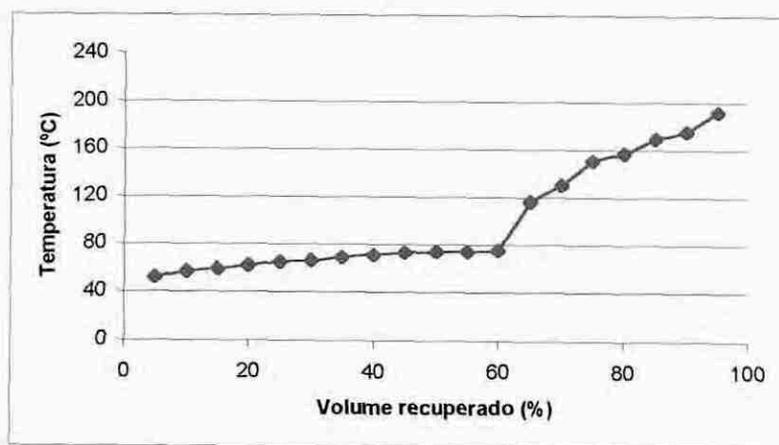


Figura 5: Curva de destilação da gasolina comum.

A principal característica da curva de destilação da gasolina é a faixa de ebulição que envolve o principal componente, o álcool. Esta faixa ocorre na parte onde há um aumento brusco na temperatura. Com esses resultados verifica-se que a gasolina analisada está dentro dos padrões estabelecidos pela Petrobrás. Depois de cada análise a empresa, na qual teve seu produto analisado, recebe um

laudo de aprovação. Neste laudo são feitas as correções devidas, de acordo com os resultados na sua destilação.

Depois da adição do solvente para borracha na gasolina comum, contaminando com 10%, 20%, 30% e 40%, os mesmos ensaios foram repetidos. Cada percentagem diferente de contaminação, com solvente para borracha, na gasolina teve um comportamento diferente dentro das normas da Petrobrás.

5.1.2 Gasolina Contaminada com 10% de Solvente para Borracha

Comparando os resultados da gasolina comum com a de 10% de solvente para borracha observou-se que o aspecto, a cor e a densidade não sofreram nenhuma alteração, mas a percentagem de água e álcool alteraram-se.

Teor de água: 0,18%

Teor de álcool: 21%

Os resultados das análises da destilação encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Resultados da destilação da gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha.

Volume recuperado (%)	Temperatura (°C)
5	53
10	56
15	59
20	62
25	63
30	66
35	68
40	69
45	71
50	72
55	73
60	74
65	110
70	126
75	139
80	151
85	163
90	179
95	186

Em seguida constrói-se um gráfico para expressar o comportamento do solvente na gasolina.

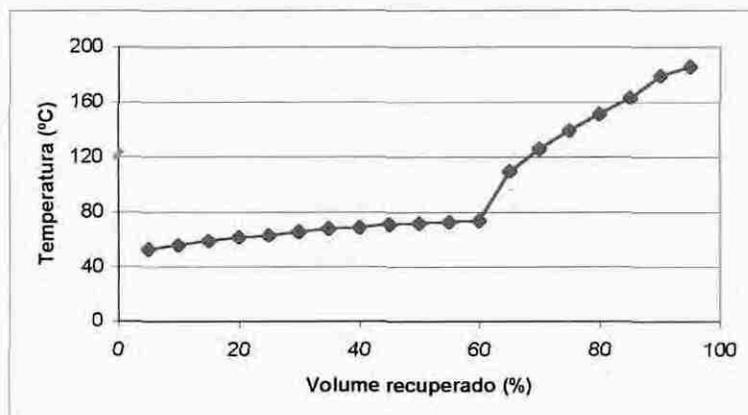


Figura 6: Curva de destilação da gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha.

5.1.3 Gasolina Contaminada com 20% de Solvente para Borracha

Abaixo estão os resultados das análises da gasolina comum com 20% de solvente para borracha.

Teor de água: 0,18%

Teor de álcool: 19%

Na destilação a curva obtida foi a seguinte:

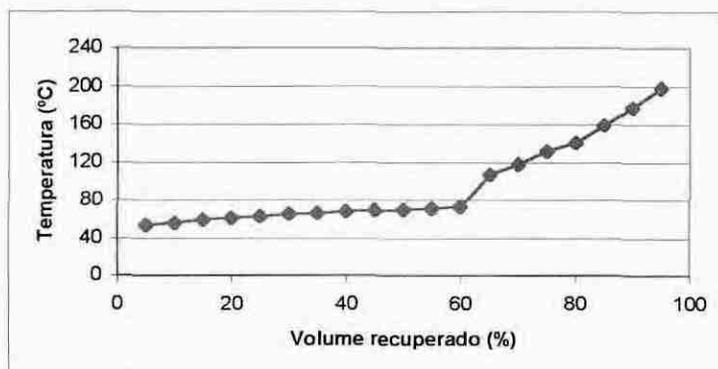


Figura 7: Curva de destilação da gasolina contaminada com 20% de solvente para borracha.

5.1.4 Gasolina Contaminada com 30% de Solvente para Borracha

Da mesma maneira foram realizados os ensaios para uma gasolina contaminada com 30% de solvente para borracha.

Teor de água: 0,19%

Teor de álcool: 17,6%

Em seguida observou-se a curva da destilação desta contaminação.

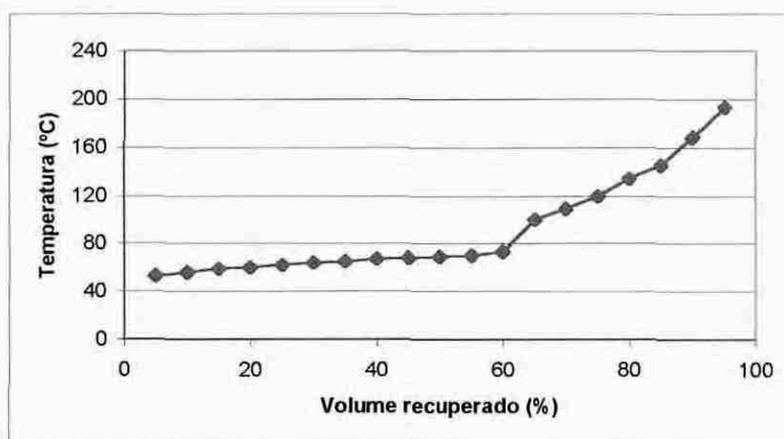


Figura 8: Curva de destilação da gasolina contaminada com 30% de solvente para borracha.

5.1.5 Gasolina Contaminada com 40% de Solvente para Borracha

Os resultados da análise da gasolina comum contaminada com 40% de solvente para borracha.

Teor de água: 0,20%

Teor de álcool: 16,3%

Em seguida observou-se a curva da destilação para uma contaminação com 40% de solvente.

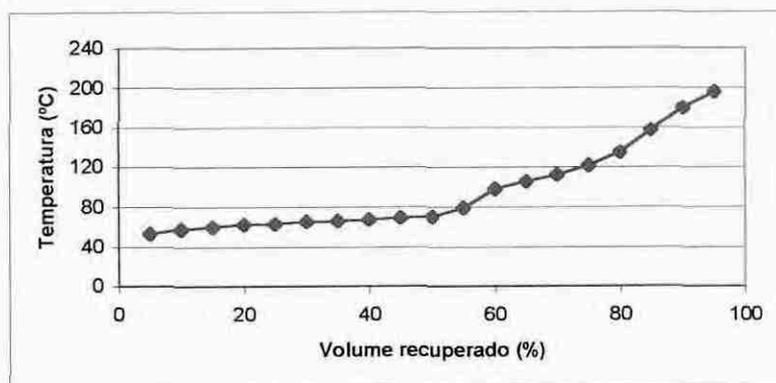


Figura 9: Curva de destilação da gasolina contaminada com 40% de solvente de borracha.

Hoje muitos combustíveis vendidos em todo o Brasil são suspeitos de adulteração, devido à presença desses solventes de baixo custo, embora os consumidores não saibam deste acontecimento. Infelizmente uma pequena parcela dos postos de combustíveis está vendendo gasolina adulterada, com diesel ou solventes para aumentar a margem de lucro. Tal prática criminosa é prejudicial ao motor, pois causa imediatamente perda de desempenho e funcionamento irregular e aos poucos vai contribuindo para uma maior carbonização das cabeças dos pistões, câmaras de combustão, velas, válvulas e anéis de segmento. Por isso existe o órgão federal, ANP, que tem por finalidade regularizar e fiscalizar as atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo. Mas para escapar do combustível "pirata", uma medida interessante é medir o teor de álcool na gasolina, visto que ao se adicionar solvente, essa taxa cairá. Entretanto, a recíproca não é necessariamente verdadeira, ou seja, apesar da correta dosagem de álcool, o combustível pode estar adulterado. A composição final da chamada gasolina brasileira, ou seja, a mistura de gasolina e álcool, é realizada pelas Companhias Distribuidoras, responsáveis também pela comercialização final do produto junto aos postos de serviço.

Esse solvente para borracha é um dos mais usados para a realização das adulterações, devido a seu baixo custo, tornando-se assim mais acessível no preço final do combustível vendido nos postos. Outra observação é que quanto

maior a percentagem do solvente de borracha, menor é a de álcool encontrada na mistura gasolina mais solvente, desta forma fica mais fácil de acusar a contaminação.

Com base em todas as figuras apresentadas observa-se que a contaminação com solvente de borracha na gasolina não é detectada através da curva de destilação, pois o contaminante é um solvente que evapora na mesma faixa de evaporação do etanol. Então para comprovar a contaminação analisou-se o resultado da cromatografia gasosa. Todas as análises realizadas foram feitas sob as mesmas condições descritas anteriormente

A primeira injeção no cromatógrafo foi feita com a gasolina comum. O cromatograma está representado na figura 10.

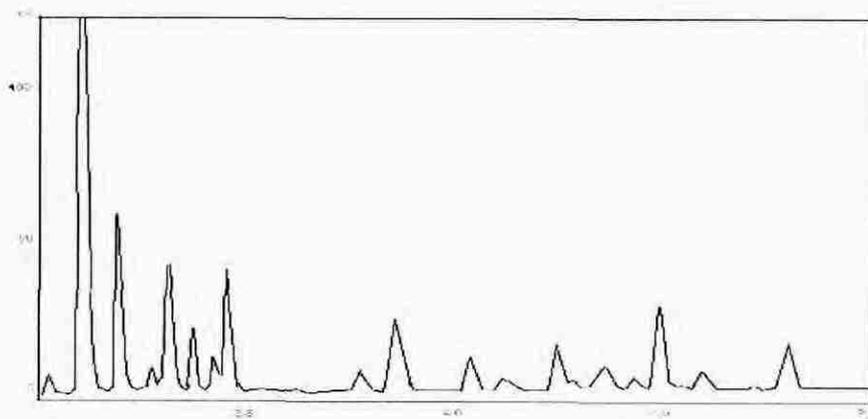


Figura 10: Cromatograma da gasolina comum em coluna CP-SIL 8.

Resultado do cromatograma da injeção do solvente para borracha, conforme mostra a figura 11.

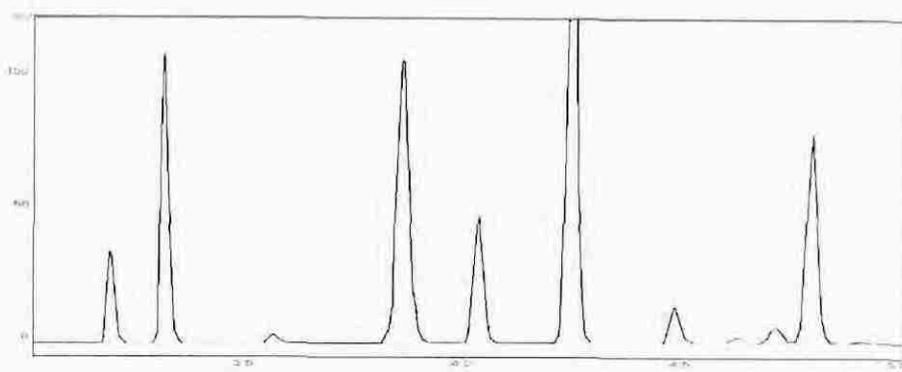


Figura 11: Cromatograma do solvente para borracha em coluna CP-SIL 8.

Resultado do cromatograma da injeção da gasolina comum contaminada com 10% solvente para borracha, conforme mostra a figura 12.

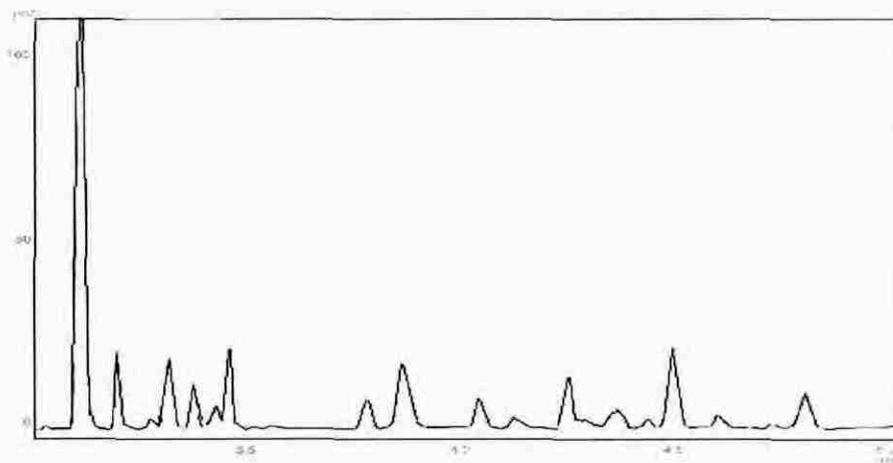


Figura 12: Cromatograma da gasolina com 10% de solvente para borracha em coluna CP-SIL 8.

Estas análises foram realizadas num cromatógrafo com coluna de 50 metros, devido a melhor resolução.

Através dos resultados obtidos no cromatógrafo observou-se que o cromatograma da gasolina comum diferencia-se em alguns picos do cromatograma da gasolina contaminada com 10% de solvente para borracha. Esta relação é observada nos três picos entre os tempos de 2,3 minutos até 3,5 minutos. O cromatograma da gasolina comum, figura 10, mostra que a relação desses três picos é diferente. O segundo e o terceiro pico representam dois terços do tamanho do primeiro pico, em relação à concentração da amostra. Já na gasolina com 10% de solvente para borracha, figura 12, a relação entre esses três picos alterou-se, sendo que o primeiro pico sofreu uma redução, alcançando o mesmo tamanho dos outros dois picos analisados. Esta diferença na relação entre os picos comprova a adulteração da gasolina. Mas esta contaminação não é facilmente detectada visto que os restantes dos dois cromatogramas permaneceram inalterados.

Com o resultado do cromatograma da gasolina contaminada com 40% de solvente para borracha, figura 13, observou-se o aumento dos picos nos tempos de 2,3 minutos até 3,5 minutos. Outro ponto em questão ocorre no tempo de 3,85

minutos, onde houve um aumento da quantidade de solvente para borracha adicionado na gasolina. E no tempo de 4,25 minutos o mesmo fator de aumento da quantidade se repete, mostrando uma nítida contaminação do combustível.

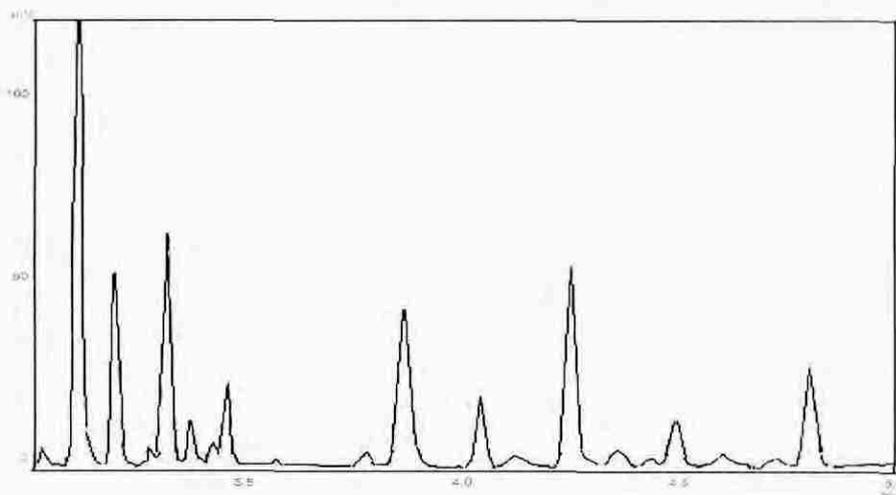


Figura 13: Cromatograma da gasolina com 40% de solvente para borracha em coluna CP-SIL 8.

Com esse resultado observou-se que o cromatograma da gasolina contaminada com 40% mostrou uma visível variação no tamanho dos picos em relação ao cromatograma da gasolina comum, identificando, assim, a alta presença do solvente para borracha usado como adulterante do combustível.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados encontrados ao final da pesquisa, observou-se que a gasolina pode ser facilmente adulterada, visto que a destilação não é um método 100% confiável para a verificação de uma adulteração do combustível. Esta adulteração seria melhor vista se o combustível fosse contaminado com solventes mais pesados, que possuem um maior ponto de ebulição. Assim, ficaria mais fácil de ser detectado em uma análise cromatográfica, pois a curva de destilação estaria fora dos parâmetros da legislação.

Através das análises chegou-se a conclusão que quanto maior a percentagem de solvente para borracha na gasolina, menor é a de álcool. Essa diminuição do teor de álcool indica uma possível contaminação.

Com os resultados da cromatografia confirmou-se a presença da adulteração do combustível. A contaminação de 40% foi visivelmente detectada, visto que na de 10% a diferença encontrava-se em apenas alguns picos.

Este solvente para borracha é muito utilizado hoje em dia para a adulteração de combustíveis, devido ao seu baixo custo. Mas não é tão simples comprovar uma adulteração. Pois nem sempre a destilação pode detectá-la. Então um método mais eficaz de se confirmar uma contaminação com solvente para borracha é através da realização de uma cromatografia gasosa, pois esta analisa separadamente todos os componentes de uma amostra.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA, Eduardo Roberto da, **“Álcool e Gasolina – Combustíveis do Brasil”**. São Paulo, Editora Scipione, p. 20, 21, 24, 27 – 29 (1997);
2. **“O que é Gasolina?”**. Publicado em 1996 – Disponível em: <http://www.petrobras.com.br> ;
3. Superintendência de Estudos Estratégicos, **“Classificação dos Solventes”**. Publicado em Abril/Maio de 1999 – Disponível em: <http://www.anp.gov.br> ;
4. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), **“Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação”** - Publicado em Dezembro de 1985;
5. KIRK, Othmer, **“Encyclopedia of Chemical Technology”**. Volume 11, Third Edition;
6. BAIRD, Colin, **“Química Ambiental”**, Editora Artmed, 2ª Edição, São Paulo, p.273 – 278 (2002);
7. COLLINS, Carol H., **“Introdução a Métodos Cromatográficos”**. Editora da Unicamp, Campinas, 5ª Edição;
8. **“A Gasolina Brasileira”**. Disponível em: <http://www.conpet.gov.br/htm/gasolina> e <http://www.qmcweb.org/artigos/gasolina.html> ;
9. **“A Boa Característica da Gasolina”**. Disponível em: <http://www.totalmoto.com.br/fuel/gasolina-br/index.php> ;
10. **“Mistura da Gasolina”**. Disponível em: <http://members.tripod.com/~datapage/gasolina.html> .