

ANÁLISE MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA GASOLINA “TIPO C” COMERCIALIZADA NO VALE DO JURUÁ - ACRE.

MULTIVARIATE ANALYSIS OF THE PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF "TYPE C" GASOLINE MARKETED IN THE VALE DO JURUÁ - ACRE.

Rebeca de Lima¹, Jeniffer Shyrlen Pereira², Fabricio Rivelli Mesquita³ e William Ferreira Alves^{4*}

1 Bióloga da Universidade Federal do Acre (UFAC), Cruzeiro do Sul, Acre, Brasil.

2 Graduando em Biologia da Universidade Federal do Acre (UFAC), Cruzeiro do Sul, Acre, Brasil.

3 Professor Doutor da Universidade Federal do Acre (UFAC), Cruzeiro do Sul, Acre, Brasil.

4 Professor Doutor da Universidade Federal do Acre (UFAC), Cruzeiro do Sul, Acre, Brasil.

Autor correspondente: wfa23@yahoo.com.br

RESUMO

A gasolina adulterada causa danos ao motor e em seu desempenho, poluição do Meio Ambiente, doenças respiratórias e até neurodegenerativas sendo um dos problemas em escala mundial e ocorrendo comumente no Brasil. Diante disso esse trabalho analisou 12 amostras de gasolinas dos postos de combustíveis dos municípios de Mâncio Lima, Rodrigues Alves e Cruzeiro do Sul, do Estado do Acre e comparou com um controle fornecido pela distribuidora responsável pelo fornecimento de gasolina para os postos analisando-as quanto a densidade, índice de refração e teor de álcool. Todas as amostras foram analisadas por técnicas multivariadas como análise de agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA). Pela análise de índice de refração observou-se somente 4 postos com os valores de índice de refração próximos a gasolina padrão (PA) e o resultado de análise de teor de álcool, somente 1 posto apresentou teor de 27% de álcool na gasolina. Conclui-se que as análises de HCA e PCA revelaram a formação de agrupamentos e similaridades entre os postos, indicando possível adulteração.

Palavras-chave: HCA, PCA e combustível.

ABSTRACT

The adulterated gasoline causes damages to the engine and in its performance, pollution of the Environment, respiratory diseases and until neurodegenerativas being one of the problems in world scale and occurring commonly in Brazil. In the light of this, this work analyzed 12 gasoline samples from gas stations in the municipalities of Mâncio Lima, Rodrigues Alves and Cruzeiro do Sul, in the State of Acre, and compared it with a control provided by the distributor responsible for supplying gasoline to the stations analyzing them the density, refractive index and alcohol content. All samples were analyzed by multivariate techniques such as hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA). By refractive index analysis, only 4 stations with a refractive index value close to standard gasoline (PA) and the analysis of alcohol content result were observed, only 1 station presented a 27% alcohol content in gasoline. The analyzes of HCA and PCA revealed the formation of clusters and similarities between the stations, indicating possible adulteration.

Keyword: HCA, PCA and fuel.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo advém de restos de animais fossilizados. Essa massa bruta ou também denominado Petróleo Cru é responsável pela produção de diversos combustíveis que são necessários não só na indústria, mas no dia-a-dia da população. Sendo de global importância a

gasolina se destaca pela sua maior utilidade com 70% em relação ao total de todo o petróleo utilizado [1-3].

A gasolina é originada de hidrocarbonetos com 4 a 12 átomos de carbonos voláteis e sua taxa de destilação varia entre 30 a 225°C sob uma pressão atmosférica [4,5]. Sendo um complexo de mais de 400 compostos originados do petróleo estes sendo voláteis, inflamáveis e até mesmo líquidos divididos em parafinas, cicloparafinas, oleofinas e aromáticos [5,6].

A composição e qualidade depende de diversos fatores tais como a natureza química do petróleo, o processamento do material, a legislação do local de produção e distribuição. Na verdade para cada uso do produto ocorre uma produção, processo e distribuição diferente [5]. Também há casos em que são adicionados aditivos como dispersantes ou detergentes a gasolina “tipo C” mas estes devem seguir a regra de 100 a 5000 mg/kg [7].

Em território brasileiro há dois tipos de gasolina, a gasolina “tipo A” é também chamada de gasolina pura e sua venda é ilegal em todo o País, já a gasolina “tipo C” é uma mistura de gasolina pura com 25±1% (V/V) de álcool etílico anidro [6, 8] sendo regulamentada e supervisionada pela Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) atuando com grande esforço nesse vasto território [9], com bastante rigor por casos de adulteração resultando em problemas econômicos, sociais, ambientais e na saúde da população [7].

Mesmo com todo o controle sobre a qualidade da gasolina a adulteração vem sendo uma prática comum e causa diversos problemas no funcionamento dos motores e danos nas peças [1]; as partículas são tóxicas e levam a distúrbios neurodegenerativos, doenças cardiovasculares e respiratórias e sem contar que as emissões dos motores movidos a diesel são carcinogênicos [10] tudo isso somado ao impacto ambiental com o aumento das substancias tóxicas causando poluição atmosférica e emissões de NO₂ que causam a chuva ácida [5, 10]

A adulteração de combustível é resultado da diferença discrepante entre a tributação do petróleo bruto e os adulterantes em potencial como os resíduos de petróleo [5, 9-12] como solventes tipo etanol [5], querosene [13] e outros petroquímicos como álcool anidro em excesso, tolueno, xileno e hexano. A adição de adulterantes originados de hidrocarbonetos é de difícil detecção pois estes já estão presentes na gasolina [11, 14]

Em todo o território nacional, a adulteração de combustíveis é uma prática preocupante que ocorre de maneira frequente pelo distribuidor para redução do preço de custo e aumento do

lucro, gerando assim, um descontrole na arrecadação de impostos. Com isso, este trabalho teve como o objetivo de analisar os parâmetros físico-químicos de 12 amostras de gasolina dos postos de combustíveis da região do Vale do Juruá e verificar por análise multivariada a formação de agrupamentos e similaridade entre as amostras de gasolinas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, as amostras de gasolina do Tipo “C” (combustível mais consumido na Região) foram coletadas em postos de combustíveis, no período de junho de 2018, nos municípios de Cruzeiro do Sul, Mâncio Lima e Rodrigues Alves, Figura 1. As amostras de gasolinas dos postos de combustíveis foram identificadas com letras “A” até a “L” e, uma amostra padrão, conhecido como “PA”, foi adquirida gentilmente pela distribuidora Petrobras, localizada no Município de Cruzeiro do Sul – AC. Todas as amostras, foram submetidas a procedimentos físico-químicos como densidade, índice de refração, teor de álcool na gasolina e análise multivariada.

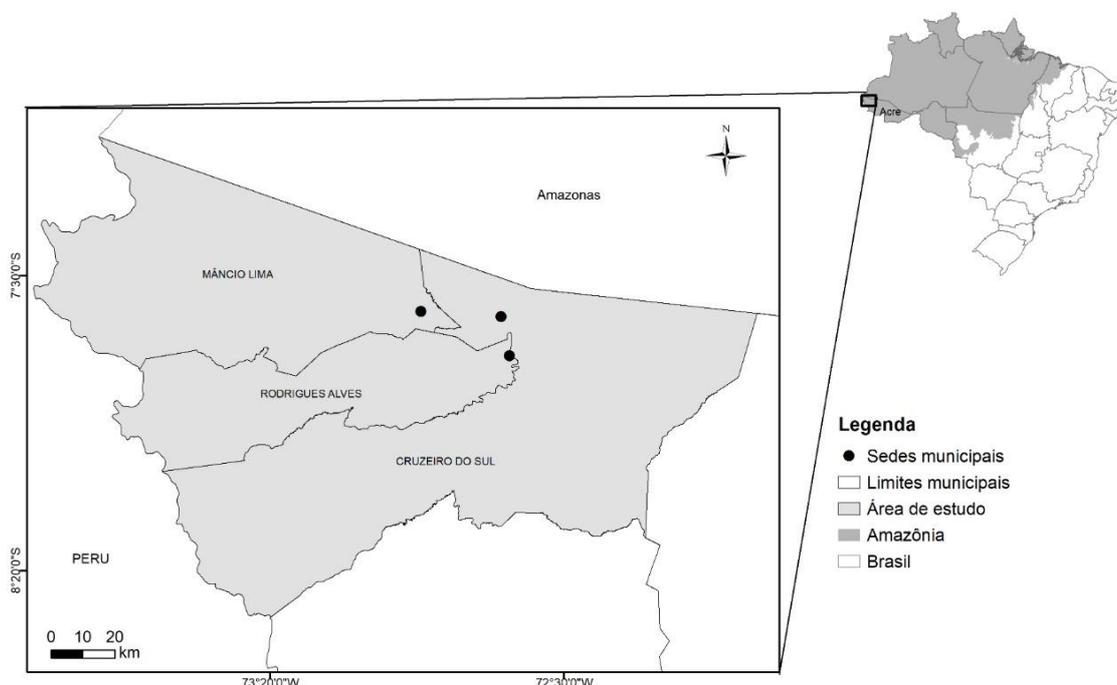


Figura 1: Localização da cidade de Mâncio Lima, Rodrigues Alves e Cruzeiro do Sul, Estado do Acre.

Cortesia de Sonaira Souza (2018).

2.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Adotou-se o seguinte procedimento para determinar a densidade nas amostras de gasolina de acordo com as normas da ABNT NBR 7148, aproximadamente 1000 mL de gasolina foram colocados em uma proveta de 1000 mL, em seguida colocou-se um densímetro da *incoterm* 5883, escala de 0,600 a 0,800 mg/mL, e termômetro de vidro, escala de -5 a 200°C. Após 10 minutos e atingir a temperatura de 20°C, foram avaliada a densidade das 12 amostras de gasolina. A densidade da gasolina foi realizada em triplicata [15, 16].

2.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O refratômetro ABBE de bancada foi utilizado para determinar o índice de refração das amostras de gasolinas. Aproximadamente, 4 gotas de gasolinas foram colocados no porta amostra do refratômetro e após atingir 20°C, foi avaliado o índice de refração para cada amostra. Foi realizado em triplicata, com seu respectivo desvio padrão (σ) [17].

2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁLCOOL NA GASOLINA

Procedeu-se da seguinte maneira, 50 mL da amostra de gasolina foi colocado em uma proveta e adicionou-se uma mistura de água com sal a 10% (m/v) até completar 100 mL da mistura. E em seguida foram vertidos por 10 vezes para homogeneização e separação de duas fase, em que a fase orgânica (gasolina) permaneceu acima e a fase inorgânica (álcool e água) abaixo. Todas as amostras permaneceram em repouso por 10 minutos para que houvesse a separação nítida da mistura e assim determinar com exatidão a quantidade de álcool e gasolina presente em cada amostra [4, 17, 18, 19].

2.4 ANÁLISE ESTÁTICA MULTIVARIADA

As análises multivariadas são métodos que associam as amostras e as variáveis em seu conjunto, isto permite a organização dos dados e melhor visualização. As técnicas mais usadas para análises multivariadas são a análise de agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA). O método que classifica objetos de um conjunto de variáveis de acordo com a sua similaridade é conhecido com HCA, e a técnica de PCA baseia-se nas combinações lineares das variáveis originais, gerando um novo conjunto de variáveis, são conhecidas como componentes principais, e são ortogonais entre si. A primeira componente principal (PC1) possui maior parte da variância total contida no novo conjunto de dados, e em seguida, as outras componentes que possuem partes da variância a segunda componente

principal (PC2), a terceira componente principal (PC3). Somado todas as componentes terá 100% de todas a vereança do conjunto de dados. Em resumo, o método reescreve as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo que melhor visualiza os dados [20, 21].

Para o tratamento estatístico dos resultados foram utilizados recursos básicos de estatística descritiva e a técnica quimiométrica análise de componentes principais, sendo processados com o auxílio do programa *Pirouette*, versão 4.5, *informetrix*, Inc EUA. Para a análise da HCA e PCA, construiu-se uma matriz de dados (12 x 3), em que as amostras de gasolinas em linhas e as variáveis (índice de refração, densidade e teor de álcool) em colunas. Todos os dados foram autoescalados, este recurso estatístico centra os dados na média e divide pelo desvio padrão, fazendo com que todas variáveis tenham o mesmo peso, isto permite melhor visualização dimensional das 12 amostras de gasolina com a amostra padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas obtidas das 12 amostras de gasolinas do tipo C recolhidas na região do vale do Juruá nos diferentes postos de combustíveis. Observa-se, que os valores do índice de refração variaram entre 1,384 a 1,410 e somente 4 postos de combustíveis (Posto A, D, G e I) tiveram valores próximos do amostra PA. Como a gasolina possui composição semelhante, as amostras apresentam os valores de índice de refração aproximados.

Tabela 1. Análise físico-química das 13 amostras de gasolinas da região do Vale do Juruá

Posto	Índice de refração	Densidade (mg/mL)	Porcentagem de Álcool (%)
A	1,393 ± 0,001	0,7348 ± 0,0002	31% ± 0,2
B	1,404 ± 0,003	0,7467 ± 0,0003	29% ± 0,3
C	1,408 ± 0,005	0,7460 ± 0,0001	31% ± 0,3
D	1,384 ± 0,001	0,7440 ± 0,0002	29% ± 0,2
E	1,405 ± 0,002	0,7460 ± 0,0002	29% ± 0,3
F	1,410 ± 0,004	0,7467 ± 0,0001	29% ± 0,2
G	1,396 ± 0,003	0,7430 ± 0,0003	27% ± 0,3
H	1,406 ± 0,002	0,7467 ± 0,0002	31% ± 0,3
I	1,399 ± 0,002	0,7360 ± 0,0001	29% ± 0,3
J	1,406 ± 0,001	0,7360 ± 0,0002	29% ± 0,2
K	1,402 ± 0,001	0,7360 ± 0,0003	31% ± 0,3
L	1,402 ± 0,003	0,7368 ± 0,0002	29% ± 0,2
PA	1,399 ± 0,002	0,7400 ± 0,0002	27% ± 0,2

Para a análise de densidade e porcentagem de álcool na gasolina, notou-se que somente o posto G apresentou resultado semelhante ao da amostra PA, com o valor médio para densidade de 0,7430 mg/mL e com os 27% de álcool etílico, todas as amostras restantes possuíam uma variação entre 29 – 31% de álcool na gasolina. Borsato [21] realizou um experimento para verificação do teor de álcool etílico presente na gasolina, de acordo a ANP o teor de álcool etílico estabelecido, no período de realização dos ensaios, era de 25%. Das amostras comercializadas, os ensaios do teor de álcool mostraram que apenas 5 delas estavam em desacordo com a legislação vigente. O teor de álcool na gasolina pode ser facilmente verificado por meio de ensaio com proveta de 100 ml, com tampa, e solução aquosa de cloreto de sódio a 10% [18]. Pesquisadores [17] utilizaram o refratômetro, para determinar o índice de refração de 50 amostras de gasolina tipo “C” de diferentes distribuidoras, comparando e calibrando com os valores dos dados de destilação e o teor de álcool etílico anidro combustível. Os autores observaram que somente 4 amostras de gasolina apresentaram não conformidade (adulteração de gasolina) e verificaram que a técnica de refratometria associada a análise estatística apresentaram-se como ferramentas rápidas para constatação da adulteração da gasolina.

De maneira semelhante a Santos e colaboradores [17], utilizou-se a análises estatísticas multivariadas dos parâmetros físico-químicos, para melhor visualizar os resultados em duas e em três dimensões. Nas análises estatísticas dos resultados demonstraram agrupamentos distintos para as análises de HCA (Figura 2).

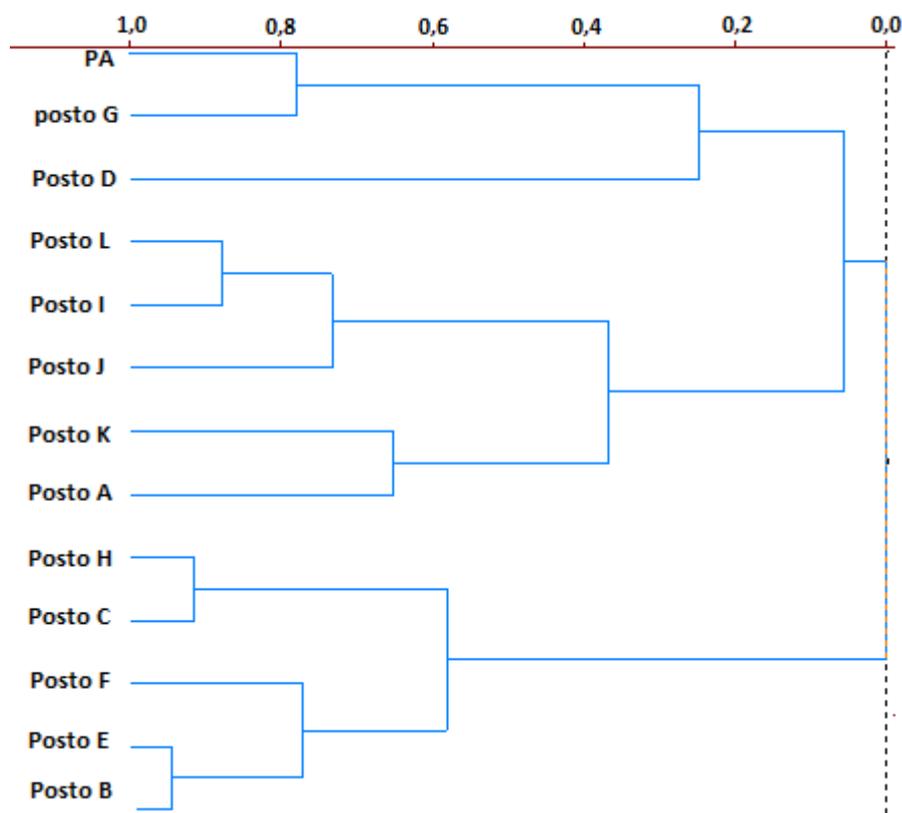
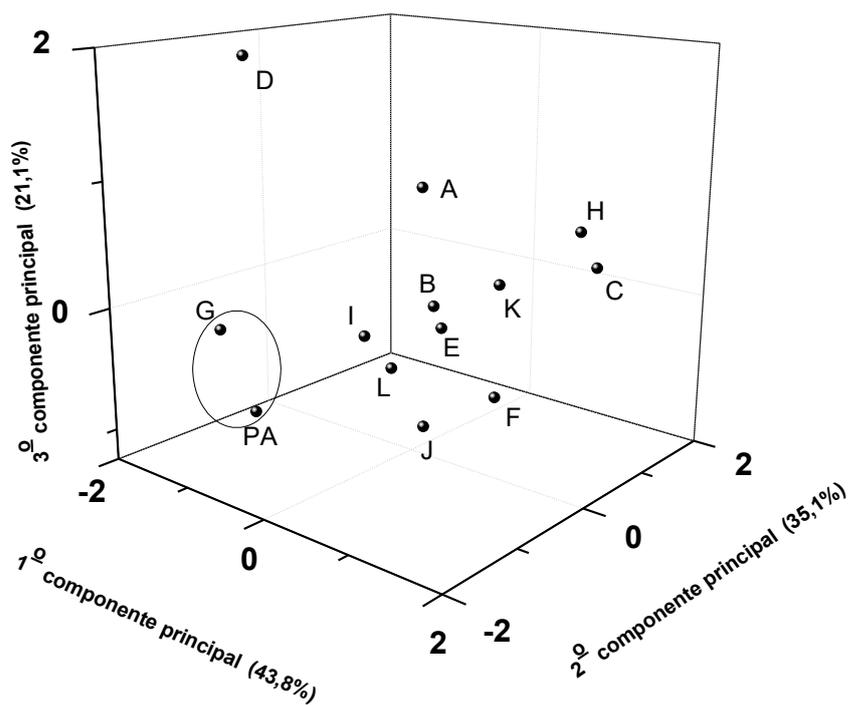


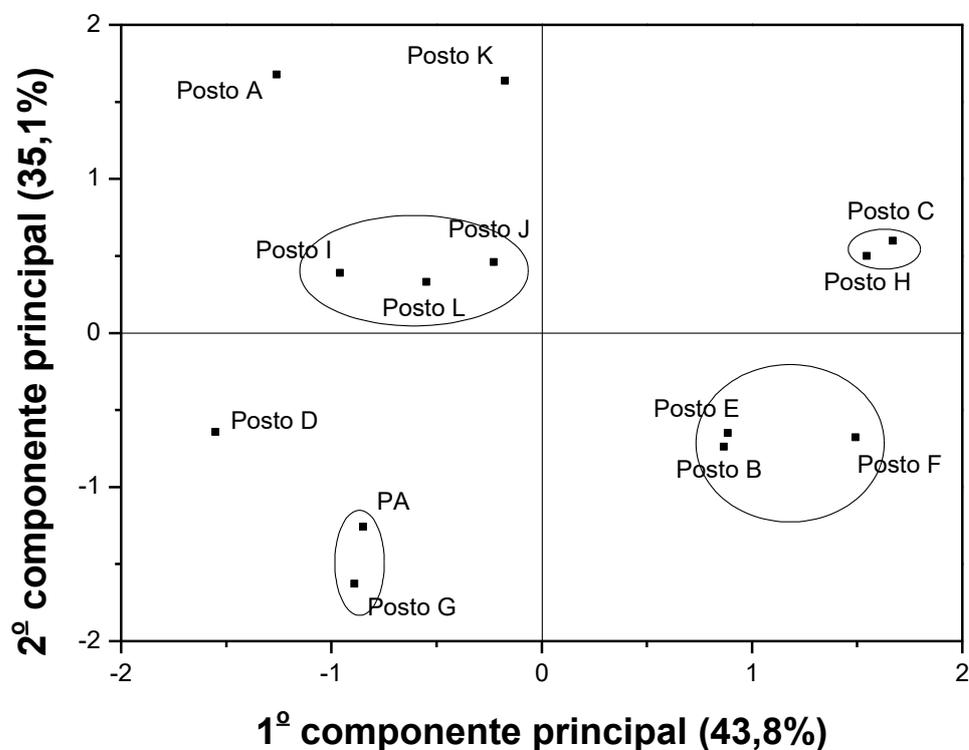
Figura 2. Agrupamento hierárquico das amostras de gasolina e amostra PA.

Na Figura 2 observou-se que, somente o Posto G, apresentou propriedades físico-químicas semelhantes a amostra PA, valor de similaridade em torno de 0,79. Analisando a similaridade dos outros postos, em relação ao Posto G e a amostra PA, destacou-se o posto D, obtendo similaridade de 0,25, enquanto os outros postos (L, I, J, K e A) formaram um agrupamento, teve similaridade próxima a 0,05. Comprovando assim uma possível adulteração da gasolina dos postos analisados

As análises estatísticas de PCA dos postos de combustíveis, observou-se na Figura 3 (a) e (b), diferenças distintas entre os grupos, ou seja, esta diferença de agrupamentos e distâncias entre os grupos deve-se ao fato de que a composição físico-química da gasolina não estava de acordo com o padrão da ANP, e isto é confirmado com os resultados das análises estatísticas de HCA e físico-químicas das amostras. Carvalho e Dantas [21] analisaram 24 amostras de gasolinas Tipo “A” pela técnica de Cromatografia Gasosa e empregando a técnica multivariada de PCA e observaram a formação de 4 grupos distintos e similares entre as amostras.



(a)



(b)

Figura 3. Análise dos componentes principais entre as amostras de gasolina e amostra PA (a) 3 Dimensões e (b) 2 Dimensões.

CONCLUSÃO

Conclui-se que por meio das análises físico-químicas da gasolina do Tipo “C” nos 12 postos foi possível detectar diferenças significativas entre os postos. Em relação a análise multivariada pela técnica de HCA revelou similaridade do Posto G e da amostra PA. A técnica de análise de PCA, combinando o PC1 x PC2, observou-se a separação das 12 amostras em 4 grupos. Desta maneira, a análise físico-química combinado com as análises estatísticas multivariadas comprovaram que são ferramentas eficientes para detectar adulteração da gasolina e permitiram observar que somente uma amostra de um posto de gasolina estava em conformidade com a amostra PA.

REFERÊNCIAS:

- [1] VEMPATAPU, B.P.; KANAUIA, P.K.; Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 92, p. 1-11, 2017.
- [2] MABOOD, F.; GILANI, S.A.; ALBROUMI, M.; ALAMEN, S.; AL NABHANI, M. N. O.; JABEEN, F.; HUSSAIN, J.; AL- HARRASI, A.; BOQUÉ, R.; FAROOQ, S.; HAMED, A. M.; NAUREEN, Z.; KHAN, A.; HUSSAIN, Z. Detection and estimation of Super premium 95 gasoline adulteration with Premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods. **Fuel**, v. 197, p. 388–396, 2017.
- [3] PASADAKIS, N.; GAGANIS, V.; FOTEINOPOULOS.; Octane number prediction for gasoline blends. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 505 – 509, 2006.
- [4] TAKESHITA, E.V.; **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos**. (Dissertação), Mestrado em Engenharia química - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2006.
- [5] SPELLER. N.C; SIRAJ, N; VAUGHAN. S; SPELLER. L.N; WARNER, I.M.Q.C.M.; Virtual multisensor array for fuel discrimination and detection of gasoline adulteration. **Fuel**, v. 199, v. 38–46, 2017.
- [6] RÉ-POPPI, N.; ALMEIDA, F.F.P.; CARDOSO, C.A.L.; RAPOSO JR., J.L.; VIANA, L.H.; SILVA, T.Q.; SOUZA, J.L.C.; FERREIRA, V.S.; Screening analysis of type C

Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame ionization detector. **Fuel** v. 88, p. 418-423, 2009.

[7] SILVA, M.P.F.; BRITO, L.R.; HONORATO, F.A.; PAIM, A.P.S.; PAQUINI, C. PIMENTEL, M.F.P.; Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. **Fuel** v. 116, p. 151-157, 2014.

[8] TAKESHITA, E.V.; REZENDE, R.V.P.; SOUZA, S.M.A G.; SOUZA, A.A.U.; Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel** v.87, p. 2168–2177, 2008.

[9] MILANEZ, K. D.T.M; SILVA, A.C; PAZ, J.E.M; MEDEIROS, E. P; PONTES, M. J. C. Standardization of NIR data to identify adulteration in ethanol fuel. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 121–126, 2016.

[10] WEI, L.; PENG, G.; A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 264-278, 2016.

[11] TEIXEIRA, L.S.G.; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.A.M.; Studies on the Effects of Solvents on the Physicochemical Properties of Automotive Gasoline, **Society of Petroleum Engineers**, v.69587, p.1-6, 2001.

[12] GEDIK, K., UZUN, Y.; Characterization of the properties of diesel-base oil-solvent-waste oil blends used as generic fuel in diesel engines, **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 135, 2015.

[13] DAGOSTIN, A.P.D.; **Estudo da contaminação da gasolina com Solvente para borracha.** (monografia) Central de Análise, Florianópolis, 2003.

[14] OLIVEIRA, F.S.D.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAUJO, M.C.U.; Screening Analysis to Detect Adulterations in Brazilian Gasoline Samples Using Distillation Curves, **Fuel**, v. 83, p.917-923, 2004.

[15] DOS SANTOS, A.A.; DE ASSUNÇÃO, G.V.; FILHO, V.E.M.; Avaliação das características físicas da gasolina “C” comum comercializada na cidade de São Luis-MA. **Cad. Pesq.** V. 13, n.2 p. 16-24, 2002.

[16] PUPPIM, A.; Desenvolvimento de uma Sistemática de detecção de gasolina adulterada pela técnica de TGA-FTIR. (Monografia) Engenharia de Energia Universidade de Brasília – UnB, Brasil, 2015

[17] SANTOS, K.M; ANDRADE, J.M.; SEVERIANO, M.L.; MEDEIROS, M.A.; FERNANDES, N.S.; FERNANDES, V.J.; Uso da refratometria na avaliação de não conformidade da gasolina tipo “C”, **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, Rio de Janeiro, 2003.

[18] DAZZANI, M.; CORREIA, P.R.M.; OLIVEIRA, P.V.; MARCONDES, M.E.R.; Explorando a Química na determinação do teor de Álcool na Gasolina, **Química Nova na Escola**, n. 17, p. 42, 2003.

[19] ALEME, H.G.; BARVEIRA, P.J.S.; COSTA, L. M.; Determinação da densidade de amostras de gasolina utilizando curvas de destilação e calibração multivariada PLS, **31º Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, Agua de Lindoia, 2009.

[20] FRANCESQUETT, J.Z.; DOPKE, H.B.; DA COSTA, A.B.; KIPPER, L.M.; FERRO, M.F.; Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, n. 2, v. 5, 2013.

[21] CARVALHO, F.I.M.; DANTAS FILHO, H.A.; Estudo da qualidade da gasolina tipo “A” e sua composição química empregando análise de componentes principais, **Química Nova**, v. 37, n. 1, 33-38, 2014.