

Método detecta solvente em gasolina adulterada

Combinação de técnicas permite que resultados possam ser obtidos em 45 minutos

ISABEL GARDENAL
bel@unicamp.br

Pesquisa de doutorado do Instituto de Química (IQ) mostrou que a combinação de duas técnicas analíticas – a cromatografia gasosa bidimensional abrangente e a quimiometria – possibilitou identificar amostras de gasolina adulterada com solventes. Depois de construído um modelo de calibração de 25 amostras, o resultado apontou que novas amostras poderão ser obtidas em aproximadamente 40 minutos. O estudo foi capaz ainda de diferenciar amostras de gasolina brasileira e venezuelana em razão do contrabando existente nas regiões de fronteira envolvendo os dois países, além de conseguir prever parâmetros físico-químicos de amostras provenientes da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Com a investigação, destaca o autor da tese, Luiz Antonio Fonseca de Godoy Junior, abrem-se novas possibilidades para o controle da produção de gasolina e da comercialização, tanto para verificar se o produto está adequado para consumo quanto para quem o produz. O trabalho foi orientado pelo professor Ronei Jesus Poppi e coorientado pelo professor Fábio Augusto, ambos do Departamento de Química Analítica do IQ.

A partir de uma gasolina aprovada pela ANP, Godoy Junior, que é químico de formação, montou um modelo de calibração adulterando a gasolina em laboratório com querosene, aguarrás e tiner. Em seguida, o doutorando preparou novas amostras adulteradas para avaliar o modelo de calibração desenvolvido. Como os resultados obtidos foram concordantes com a quantidade real de gasolina C presente nestas amostras, a metodologia proposta foi validada. Além disso, foram avaliadas gasolinas que foram classificadas como adulteradas pelo controle de qualidade da ANP. O resultado obtido com a metodologia proposta indicou em todos os casos que a amostra estava adulterada. “Esse problema, aliás, é mais comum do que se imagina no Brasil”, comenta o pesquisador.

A vantagem do processo adotado pelo pesquisador é que ele expõe a quantidade de gasolina C (gasolina + 20% de etanol) presente na amostra. Para uma amostra adulterada com 20% de algum adulterante, por exemplo, o modelo desenvolvido informa que esta amostra apresenta 80% de gasolina C e 20% de adulterante, enquanto que o método da ANP informa



Caminhão abastece posto de combustível em Campinas: segundo o autor da tese, a adulteração é mais comum do que se imagina no Brasil



O professor Ronei Jesus Poppi (à esq.), orientador, e o autor da tese, Luiz Antonio Fonseca de Godoy Junior: ferramenta para o controle da produção

apenas que a amostra está “conforme” ou “não conforme” (adulterada).

Qualidade

Nos testes, uma corrida cromatográfica, para determinar a composição da mistura, demorou cerca de 40 minutos. Já os testes físico-químicos que a ANP põe em execução (para definir a qualidade da gasolina) são mais trabalhosos e demorados, pois exigem operadores e analistas, vários testes e volumes de amostras. “Injetamos 0,001 mililitro (ml) da amostra, ao passo que a ANP necessita de quase 100 ml para a destilação e mais alguns mililitros em outros testes”, refere o pesquisador.

A determinação da curva de destilação é um dos testes realizados pela ANP para avaliar uma amostra de gasolina. Conforme Poppi, a ANP mede a temperatura de destilação a

10%, 50%, 90% do volume destilado de amostra e o ponto final da destilação, e avalia se a temperatura obtida está dentro das especificações. O seu orientando conseguiu, através de uma corrida cromatográfica, prever (mediante relações matemáticas do cromatograma com os resultados fornecidos pela ANP) um modelo de calibração para essas temperaturas. “Com uma só medida efetuada, demonstraram-se as quatro temperaturas de destilação da amostra.”

Na tese, não menos importante que essa previsão, foi diferenciar as gasolinas brasileira e venezuelana nas regiões fronteiriças. As amostras venezuelanas foram apreendidas no Brasil pela Polícia Federal (PF). “As gasolinas dos dois países têm uma enorme diferença de preço”, sinaliza o químico. Enquanto na Venezuela a gasolina custa R\$ 0,17 o litro, na

fronteira do Brasil custa algo em torno de R\$ 3,00 o litro. Por serem quimicamente semelhantes, dificilmente os testes físico-químicos da ANP apontariam diferença entre uma amostra e outra, acredita Poppi.

Essa metodologia associada poderá interessar às agências de fiscalização como a ANP e a PF, no caso do contrabando, ou quem produz a gasolina, como a Petrobras, que teria à sua disposição um modelo para controlar os combustíveis e fiscalizar os postos credenciados. “Dá indícios de poder ser aplicada a outras gasolinas do mundo”, realça o orientador.

Alguns métodos já buscam isso, mas a proposta do autor da tese mostrou-se mais rápida e mais prática. O diferencial do trabalho de Godoy Jr. esteve em agregar o uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente, que obtém muitas informações por

amostra com a quimiometria, para o tratamento dos dados gerados. Não havia trabalhos nessa linha envolvendo a cromatografia bidimensional e a quimiometria.

Outras pesquisas

Além da gasolina, outros focos da tese, associando-se as duas técnicas, foram o perfume e os óleos essenciais. A investigação analisou a ação de alergênicos (que produzem alergia ao organismo) como o álcool benzílico, o geraniol e o citronelol, quantificados dentro de uma amostra de perfume importado. Com base no método quimiométrico empregado, concluiu-se pelo potencial de identificar esses três alergênicos em amostras de outras marcas de perfumes, limitando a ação das alergias por essas substâncias.

Já na área de óleos essenciais, utilizou-se o método quimiométrico de resolução multivariada de curvas (MCR) em análises obtidas por GCxGC, algo inédito na literatura. A técnica, que trouxe uma contribuição teórica a esse conhecimento, foi adotada para quantificar óleos essenciais em amostras complexas. O assunto gerou recentemente um artigo que foi capa da revista *LC-GC Europe*.

Publicações

- Artigos**
- de Godoy, L. A. F.; Ferreira, E. C.; Pedrosa, M. P.; Fidelis, C. H. V.; Augusto, F.; Poppi, R. J. Quantification of Kerosene in Gasoline by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and N-Way Multivariate Analysis. *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 1603.
 - Pedrosa, M. P.; de Godoy, L. A. F.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F. Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1201*, 176.
 - de Godoy, L. A. F.; Pedrosa, M. P.; Ferreira, E. C.; Augusto, F.; Poppi, R. J. Prediction of the Physicochemical Properties of Gasoline by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Multivariate Data Processing. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 1663.
 - de Godoy, L. A. F.; Pedrosa, M. P.; Wang, L.; Augusto, F.; Poppi, R. J. Quantitative analysis by comprehensive two-dimensional gas chromatography using interval Multi-way Partial Least Squares calibration. *Talanta*, **2011**, *83*, 1302.
 - Pedrosa, M. P.; de Godoy, L. A. F.; Fidelis, C. H. D.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 421.
 - Augusto, F.; Poppi, R. J.; Pedrosa, M. P.; de Godoy, L. A. F.; Wang, L. GCxGC-FID for qualitative and quantitative analysis of perfumes. *LC-GC Europe* **2010**, *23*, 1.
 - de Godoy, L. A. F.; Wang, L.; Pedrosa, M. P.; Poppi, R. J.; Augusto, F. Quantitative analysis of essential oils in perfume using multivariate curve resolution combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *699*, 120.

Tese: “Emprego de métodos quimiométricos em análises por cromatografia gasosa bidimensional abrangente”

Autor: Luiz Antonio Fonseca de Godoy Jr.

Orientador: Ronei Jesus Poppi

Coorientador: Fábio Augusto

Financiamento: CNPq

Unidade: Instituto de Química (IQ)

Teste pode ser feito em posto de combustível

A preocupação do consumidor para não comprar gasolina imprópria em grande parte pode ser minimizada com um teste requerido nos postos de gasolina, que faz a quantificação do etanol na gasolina em apenas dez minutos. Coloca-se numa proveta metade de gasolina e metade de solução de cloreto de sódio (sal comum). Ao ser agitado, o álcool que está na gasolina passa para a água (a solução de cloreto de sódio), observando-se a

diferença de volume e a porcentagem de álcool – para ver se está dentro do esperado (com a escassez do etanol, o governo baixou para 20% o índice).

A falta ou o excesso de álcool, pelos limites dispostos pela ANP, compromete a qualidade do produto levado ao consumidor. Assim, avaliar a sua composição é uma atitude de responsabilidade. “O Brasil possui hoje uma das gasolinas mais caras do mundo”, garante Poppi.

“Com a melhoria do seu processo de obtenção, pode-se diminuir o preço, apesar dos impostos continuarem encarecendo o produto.”

De outra via, é preciso ter uma gasolina de qualidade antes de colocá-la no tanque de combustível, afirma ele. As consequências podem até ser leves, como o carro falhar um pouco e o consumidor acabar completando o tanque com uma gasolina de outro posto, re-

solvendo o problema. Mas pode exigir uma limpeza de bico injetor e do sistema de injeção eletrônica. Em casos extremos, pode danificar o motor, quando em uso prolongado. A gasolina adulterada sempre trará prejuízos, salienta o docente. Atualmente no Brasil são comercializadas as gasolinas A – amarela, B – azul, C – gasolina + álcool, e a verde – usada pela aeronáutica.