ISSN: 2594-6153

# Análise Comparativa de Gasolinas Automotivas Comerciais por Espectroscopia Raman

Guilherme Venancio de Oliveira[1], Augusto Viano José[1], Edson Fouad Beck Filho[1], Joubert Vieira Santos[1], Marcos Carneiro Rodrigues[1], Mariana Antonio Corrêa[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1] Universidade Santa Cecília – UNISANTA, Rua Oswaldo Cruz, 277, Santos, SP, Brasil.
[2] Universidade Anhembi Morumbi – UAM, Rua Casa do Ator, 275, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: go117313@alunos.unisanta.br

**Resumo:** A espectroscopia Raman é uma técnica de fácil operação, rápida na obtenção dos resultados e não necessita de reagentes ou preparação da amostra. A mesma pode ser usada para analisar a qualidade de combustíveis de forma não destrutiva. Neste estudo, a técnica foi usada para comparar a gasolina comercial comum, aditivada e "premium" através de picos devido a componentes da formulação (nafta e etanol) e compostos comumente usados para a adulteração. Amostras de gasolina foram adquiridas em dois postos diferentes de combustível na cidade de Santos, SP, Brasil. Os espectros Raman das amostras de gasolina comum, aditivada e "premium" indicaram picos de nafta e de etanol, confirmando que é possível utilizar a espectroscopia Raman para controle de qualidade de combustíveis.
**Palavras-chave:** gasolina comercial, etanol, nafta, controle de qualidade, espectroscopia Raman.

## Comparative Analysis of Commercial Automotive Gasolines by Raman spectroscopy

**Abstract:** Raman spectroscopy is an easy-to-operate technique, quick to obtain results and does not require reagents or sample preparation. It can be used to analyze the quality of fuels in a non-destructive way. In this study, the technique was used to compare regular, additive and "premium" commercial gasoline samples through the peaks due to formulation components (naphtha and ethanol). Gasoline samples were acquired at two different gas stations in the city of Santos, SP. The Raman spectra of the samples of regular, additive and "premium" gasoline samples indicated peaks of naphtha and ethanol, confirming that it is possible to use Raman spectroscopy for fuel quality control.
**Keywords:** commercial gasoline, ethanol, naphtha, quality control, Raman spectroscopy.

## Introdução

A gasolina é o segundo combustível mais consumido no Brasil e um dos mais importantes produtos derivados do petróleo. É uma mistura de hidrocarbonetos saturados que contém de 5 a 10 átomos de carbono por molécula (naftas) [1], constituída por mais de 400 compostos diferentes, tendo sua composição final dependente do tipo de petróleo e dos processos de produção. A nafta é uma fração do óleo cru e constitui entre 15 e 30 % em massa do petróleo e inclui hidrocarbonetos na faixa de C5-C12. Além da nafta, a gasolina também possui compostos oxigenados e pode conter pequenas quantidades de compostos de enxofre e de nitrogênio. A nafta é classificada quanto a suas características químicas em dois grandes grupos: a parafínica (LAN), indicada para a produção de olefinas, com teor máximo de parafina de 78% e densidade média de 0,6802 g/cm$^3$ e a naftênica (HAN), adequada para a

ISSN: 2594-6153

obtenção de aromáticos, com teor máximo de 65% de parafinas e densidade média de 0,735 g/cm$^3$. A gasolina pura (tipo A) não é comercializada devido à sua baixa resistência à explosão (baixa octanagem). Dessa forma, é necessário utilizar aditivos para que seja possível sua comercialização. Atualmente podem-se encontrar diferentes tipos de gasolina nos postos de combustíveis, onde os diferenciais estão na octanagem e nos tipos de aditivação realizadas. Os tipos de gasolina comerciais são: gasolina comum (gasolina C): é a gasolina A (mistura de naftas e obtida direto da refinaria) e que recebe a adição de uma porcentagem de etanol anidro vidando aumentar a octanagem, que varia de acordo com as portarias da ANP em função da política de preço dos combustíveis (atualmente está em 27% v/v) [2].

A gasolina C pode também receber um pacote de aditivos (gasolina C aditivada) além do etanol anidro, que tem como principal função ações detergentes e dispersantes no motor. Esses aditivos são adicionados para minimizar a formação de depósitos nos carburadores e nos bicos injetores, reduzindo a probabilidade de falha e desgaste dos motores. Já a gasolina "premium" é a gasolina C que pode apresentar a mesma formulação da gasolina C aditivada, porém possui menor teor de enxofre e maior octanagem, com índice antidetonante (IAD) superior a 91. Também contém etanol anidro em sua composição, que deve estar compreendido entre 18 e 27,5% [3]. O uso de diferentes tipos de gasolina sugere a melhora do desempenho dos veículos e também sua manutenção, porém o preço também varia na maioria dos casos. O etanol anidro é utilizado como composto oxigenado misturado à gasolina A, visando aumentar a octanagem da mesma; já o etanol utilizado como combustível é o do tipo hidratado. A utilização da espectroscopia Raman como um identificador da composição do combustível pode ser uma ferramenta para a realização de ensaios de qualidade, pois é de fácil operação, com a vantagem da realização de ensaios não destrutivos nas amostras *in loco*. A inspeção da qualidade dos combustíveis pode ser efetuada em qualquer momento desde o seu refino até o abastecimento. Os resultados são demonstrados de forma rápida e prática, possibilitando ações pontuais contra os focos de não conformidade e nos produtos que não atendam às especificações técnicas.

Este trabalho tem por objetivo demonstrar a possibilidade de uso da espectroscopia Raman na identificação da composição da gasolina, através da análise espectral de amostras de gasolina comum (tipo C), aditivada e "premium" coletadas em postos revendedores. Pretendeu-se realizar a comparação entre os espectros Raman dos combustíveis de tipos gasolina C, aditivada e "premium" (de maior octanagem) de duas bandeiras diferentes, identificando pelos picos a diferença na composição dos combustíveis.

ISSN: 2594-6153

**Materiais e Métodos**

Seis amostras de gasolina foram adquirias em dois postos de combustível de bandeira diferentes na cidade de Santos, SP, Brasil. Foram adquiridas duas gasolinas C, duas gasolinas aditivadas e duas gasolinas "premium", cada amostra contendo aproximadamente 200 mL de gasolina comercial.

Uma amostra de etanol anidro (P.A.) também foi obtida no Laboratório de Química da Universidade Santa Cecília (UNISANTA), e diluições de etanol nas concentrações de 20, 25 e 30% foram realizadas. Uma amostra de nafta proveniente de uma refinaria também foi utilizada a fim de identificar os picos desta nos espectros. A coleta dos espectros Raman foi realizada na UNISANTA, com o espectrômetro Raman modelo CORA 5200 (Anton Paar Brasil, São Paulo, SP), com excitação em 785 nm, faixa espectral entre 100 e 2300 $cm^{-1}$, potência do laser de 0 a 450 mW, detetor do tipo "CCD array" de 2048 pixels.

As amostras foram pipetadas em um porta-amostras de alumínio polido com furos de 100 μL e inseridas no compartimento de coleta de espectros do espectrômetro, e analisados diretamente no porta-amostras, com tempo de coleta dos espectros ajustado para 5 s.

Foram realizadas três coletas de cada amostra. No total, foram coletados espectros de 7 amostras: uma gasolina C – posto A; uma gasolina comum C – posto B; uma gasolina aditivada – posto A; uma gasolina aditivada – posto B; uma gasolina "premium" – posto A; uma gasolina "premium" – posto B; uma amostra de etanol anidro (P.A.).

Os possíveis raios cósmicos e ruídos presentes nos espectros foram removidos manualmente, a linha de base foi retirada por ajuste polinomial e os dados foram normalizados utilizando os softwares Matlab e Excel, este último também utilizado par plotar os espectros.

**Resultados e Discussão**

A Figura 1 apresenta os espectros Raman das amostras de gasolina C e aditivada das duas bandeiras diferentes. Os picos em 768, 881, 1001, 1030, 1303, 1379, 1451, 1609 e 1672 $cm^{-1}$ referem-se a picos da nafta, sendo os picos em 1001 e 1379 $cm^{-1}$ atribuídos às vibrações dos anéis aromáticos (monocíclicos e bicíclicos, respectivamente) da nafta. Os picos em 438, 881, 1051, 1093 e 1275 $cm^{-1}$ indicam a presença do etanol anidro nas amostras de gasolina C. O pico em 881 $cm^{-1}$ do etanol anidro está sobreposto ao pico do tolueno e do xileno da nafta. Observou-se que os picos das gasolinas comuns e aditivadas de bandeiras diferentes convergiram em grande parte do espectro, o que sugere composições semelhantes. A semelhança de composição pode ser dar pelas amostras terem sido adquiridas na mesma

ISSN: 2594-6153

região demográfica e provavelmente da mesma refinaria ou distribuidora. Observou-se maior intensidade do pico de etanol em 881 $cm^{-1}$ proporcionalmente aos picos da nafta nas amostras de gasolina aditivada, sugerindo que pode ter ocorrido adulteração por excesso de etanol além do limite definido por lei. Não foi evidenciada a presença dos aditivos, o que sugere que estão em concentrações pequenas não capturadas pelo espectro Raman.

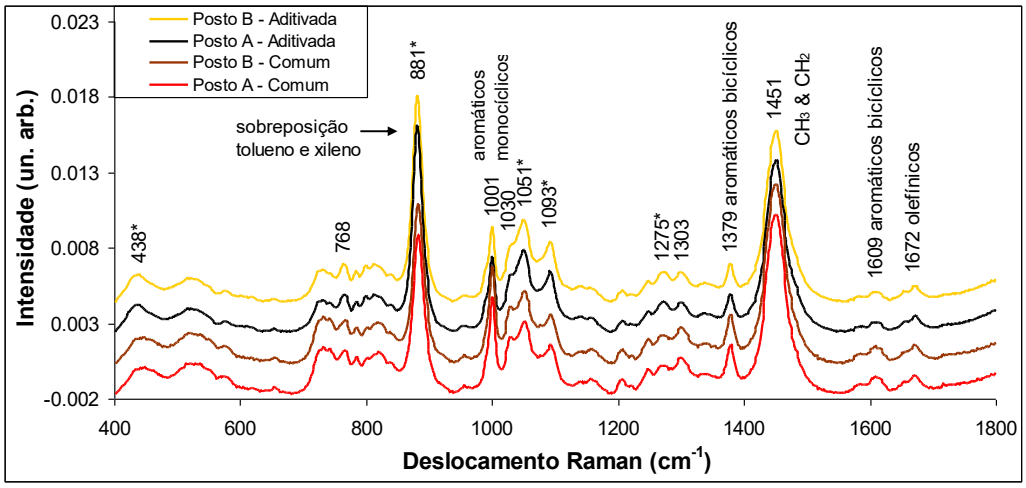


**Figura 1.** Espectros Raman das amostras de gasolina C e aditivada de duas bandeiras diferentes e as atribuições desses picos. O símbolo * indica os picos de etanol anidro.

A Figura 2 apresenta os espectros das amostras de gasolina "premium" de duas bandeiras diferentes. Os picos em 768, 881, 1001, 1030, 1303, 1379, 1451, 1609 e 1672 $cm^{-1}$ referem-se a picos da nafta. Os picos em 1001 e 1379 $cm^{-1}$ podem ser atribuídos às vibrações dos anéis aromáticos (monocíclicos e bicíclicos, respectivamente) da nafta.

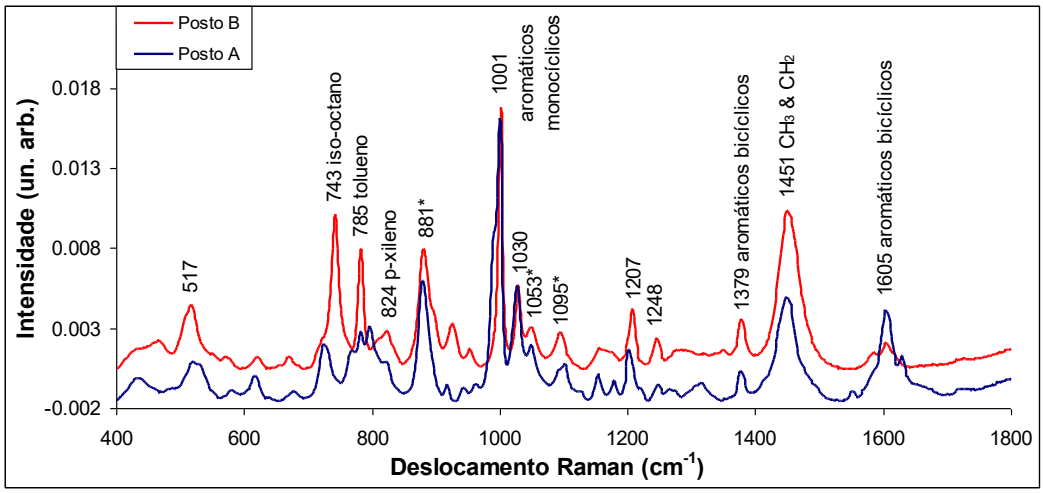


**Figura 2**. Espectros Raman das amostras de gasolina "premium" de duas bandeiras diferentes e as atribuições desses picos. O símbolo * indica os picos de etanol anidro.

Os picos em 881, 1051 e 1095 $cm^{-1}$ indicam a presença do etanol anidro nas amostras de gasolina "premium". Houve diferença nas posições e intensidades dos picos para as duas

ISSN: 2594-6153

amostras de gasolina "premium"; diferença entre elas e diferença com relação às gasolinas C e aditivada, principalmente nos picos 743 e 785 $cm^{-1}$ para a gasolina do posto B, o que sugere composições diferentes entre as bandeiras.

Um estudo anterior realizado por Bezerra et al. [4] indicou a adulteração de gasolina comercial da região de Santos, SP, no qual um modelo de quantificação utilizando os picos de etanol diluído em água permitiu identificar a concentração de etanol nas amostras. Picos de nafta também foram identificados, e picos em posições diferentes e em mesma posição porém com intensidade maior, sugerindo presença de solventes orgânicos (tolueno principalmente – solvente de borracha), que são compostos comumente utilizados em adulteração de combustíveis. A obtenção de padrões espectrais de nafta e etanol e a comparação desses padrões entre as bandeiras e tipos de gasolina pode levar à elaboração de uma metodologia para identificação de adulteração dos combustíveis por espectroscopia Raman, facilitando a fiscalização dos órgãos competentes visando o controle de qualidade, dada a facilidade e rapidez de obtenção dos espectros *in loco*.

**Conclusão**

A espectroscopia Raman foi capaz de identificar os picos dos compostos nafta e etanol nas amostras de gasolina C e aditivada, bem como as diferenças na composição das amostras de gasolina "premium" comparativamente entre si e com as amostras de gasolina C. Foi possível identificar através do pico 881 $cm^{-1}$ que as amostras de gasolina aditivada possuíam teor de etanol maior que as amostras de gasolina C. Os picos 743 $cm^{-1}$ (iso-octano), 785 $cm^{-1}$ (tolueno) e 824 $cm^{-1}$ (p-xileno) foram observados nas gasolinas premium, indicando diferença na composição entre as bandeiras e com relação à gasolina comum. Foi possível identificar o potencial de aplicação da espectroscopia Raman em fiscalização de qualidade da gasolina, com alcance na identificação de teores de etanol maiores que os especificados por lei, com limitações na identificação dos aditivos da gasolina aditivada.

**Agradecimentos:** L. Silveira Jr. agradece à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela aquisição do espectrômetro Raman (Processo No. 2009/01788-5).

**Referências**

1. Firmino CL, Garcia DV, Silveira L, Pacheco MTT. Discriminação entre gasolinas comum e adulterada por técnica de espectroscopia Raman e análise de componente principal (PCA) e lógica paraconsistente anotada (LPA). Brazilian Journal of Development 2021; 8(1): 390-410. https://doi.org/10.34117/bjdv8n1-026

2. Ministério das Minas e Energia. Assessoria de Comunicação Social. Governo decide pela elevação da mistura de etanol na gasolina a 27%. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2015. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/governo-decide-pela-elevacao-da-mistura-de-etanol-na-gasolina-a-27. Acesso em: 11 out 2022.

ISSN: 2594-6153

3. Petrobras. Gerência de Desenvolvimento de Produtos. Gasolina. Informações técnicas. Rio de Janeiro: Petrobras, 2020. Disponível em: https://petrobras.com.br/data/files/02/93/A0/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/manual-de-gasolina.pdf Acesso em: 11 out 2022.

4. Bezerra ACM, Silva DO, Matos GHM, Santos JP, Borges CN, Silveira L, Pacheco MTT. Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy. Instrumentation Science & Technology 2019; 47(1): 90-106. https://doi.org/10.1080/10739149.2018.1470535