



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE CG/EM PARA CARACTERIZAÇÃO DE GASOLINAS

Artemis P. Guimarães, Erivaldo H. Cesídio, Misael T. Martins, Diana C. S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr.

Universidade Federal do Ceará – UFC  
Departamento de Engenharia Química – DEQ  
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA  
Campus do Pici, bloco 709 – Fortaleza – CE  
CEP: 60455-760 Brasil

cesidio@bol.com.br; artemispessoa@yahoo.com.br; mtorresmbr@yahoo.com.br;  
dianacs@ufc.br; celio@ufc.br

**Resumo** – A gasolina é um dos combustíveis fósseis mais consumidos no mundo. Por isso há uma grande expectativa por parte da sociedade em relação à qualidade da gasolina comercializada. As empresas mantêm programas de qualidade, nos quais os combustíveis são analisados e avaliados quanto às suas características e componentes. A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos, inflamáveis e voláteis. As características da gasolina brasileira devem obedecer às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Segundo a especificação em vigor, existem dois tipos de gasolinas: a gasolina A, isenta de compostos oxigenados, e a gasolina C, que é composta de gasolina A e álcool etílico anidro. Foram analisadas amostras de gasolina A de três diferentes unidades produtoras (refinarias) localizadas em território brasileiro. As gasolinas foram analisadas por infravermelho e, posteriormente, por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (CG/EM), para determinação das substâncias que as compõem e para confirmação dos resultados e das técnicas utilizadas. Os resultados mostraram que há características inerentes aos produtores, de modo que se torna possível caracterizar as correntes de hidrocarbonetos que geraram uma dada gasolina a partir de uma análise mais detalhada por CG/EM.

Palavras-Chave: gasolina; CG/EM; hidrocarbonetos

**Abstract** – Gasoline is one of the most consumed fossil fuels in the world. Therefore there is a great demand from society for high quality gasoline. The companies run quality programs, in which the fuels are analyzed and evaluated for their features and components. The gasoline is a complex mixture of liquid, flammable and volatile hydrocarbons. Brazilian gasoline must follow the specifications established by the National Agency of Petroleum (ANP). According to current specifications, there are two types of gasoline: gasoline A, free of oxygenates, and gasoline C, which is composed of gasoline A and anhydrous ethanol. Gasoline A samples from three different producing units (refineries) located in the Brazilian territory were analyzed. The gasoline samples were analyzed by infra-red spectroscopy and gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS), for the determination of their components and for confirmation of the results from the technique previously used. Results showed that gasolines exhibit inherent features from the producers, so that it is possible to identify the refinery streams which generated a particular gasoline from a detailed GC/MS analysis.

Keywords: gasoline; GC/MS; hydrocarbons

## 1. Introdução

Em todo país, questões envolvendo combustíveis têm ocupado um grande espaço na mídia. A imprensa tem divulgado com frequência vários tipos de notícias relacionadas com a distribuição de combustíveis, sendo os assuntos mais abordados a sonegação fiscal, o preço e a qualidade. Apesar do preço ser o tema que mais chama a atenção, mais recentemente a qualidade dos combustíveis tem se destacado em importância perante a sociedade brasileira.

Diante dos casos divulgados pela grande mídia de produtos petrolíferos, em especial da adulteração da gasolina, sentiu-se a necessidade do rastreamento quanto à origem de cada gasolina consumida no país. Conhecendo-se o produtor responsável pelo beneficiamento da gasolina, torna-se mais fácil a busca pela etapa onde poderia ocorrer uma possível adulteração.

A gasolina e o óleo diesel são os combustíveis fósseis mais consumidos no mundo, sendo misturas de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e outros compostos derivados do petróleo. A gasolina é um combustível orgânico com compostos contendo normalmente de 5 a 12 átomos de carbono, enquanto que o diesel possui, principalmente, hidrocarbonetos de 9 a 18 átomos de carbono. No Brasil a gasolina automotiva é responsável por 25% das vendas de derivados de petróleo (anuário da ANP, 2001), ou seja, foram comercializados 21.915.582 m<sup>3</sup> de gasolina em 2001.

Quanto à origem, a gasolina pode ser formulada a partir da mistura de correntes oriundas de diversas unidades industriais, tais como: FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado), pirólise de nafta, reforma catalítica, transalquilação de tolueno, dentre outras. As composições das diversas matérias-primas influenciam diretamente nas características da gasolina automotiva.

As características da gasolina são especificadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo). De acordo com a portaria N.º 309/2001 (anuário da ANP, 2001), as características são: cor, aspecto, massa específica, número de octano motor (MON), número de octano pesquisa (RON), índice antidetonante (IAD), curva de destilação, teor de álcool etílico anidro (AEAC), pressão de vapor, goma atual, teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos.

A principal característica da gasolina necessária para o bom funcionamento de motores de combustão interna é a octanagem. A octanagem é traduzida através de um número, denominado de Número de Octano, que corresponde à equivalência da porcentagem volumétrica de um composto químico chamado iso-octano. Este composto é considerado padrão de boa qualidade, ao qual é conferido o valor de octanagem igual a 100. Esta característica indica a capacidade antidetonante da gasolina, ou seja, quanto maior a octanagem, maior pode ser a mistura ar-combustível sem que haja combustão espontânea. Caso contrário, pode ocasionar sérios danos ao motor.

Para melhorar a octanagem dois tipos de oxigenados podem ser adicionados aos combustíveis: álcoois e éteres alifáticos. No Brasil é permitido o uso de etanol como oxigenado. Do ponto de vista ambiental, a adição de etanol é de fundamental importância, pois diminui as emissões de poluentes no ambiente e possui a vantagem de ser um combustível renovável.

Existem dois tipos de gasolina definidas de acordo com a portaria N.º 309/2001 (anuário da ANP, 2001): gasolina A e gasolina C. A primeira trata-se de uma gasolina isenta de compostos oxigenados, e a segunda é constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor.

Sendo a gasolina uma mistura complexa de hidrocarbonetos, faz-se extremamente necessário uma ampla caracterização dos seus constituintes. Para isso é imprescindível uma análise mais detalhada de sua composição por meio da utilização de um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa (CG/EM). Alguns autores já utilizaram a cromatografia gasosa (ASTM D4815), CG/EM, para caracterização de gasolinas produzidas em outros países como Sojak (2002) e Kanal (1994), assim como outras técnicas também foram utilizadas como espectroscopia por infravermelho próximo (Choquette, 1996) e ressonância magnética nuclear do <sup>1</sup>H (Meusinger, 1999). Essas técnicas apresentaram bons resultados na determinação de compostos específicos, como por exemplo os oxigenados.

## 2. Experimental

Foi realizada uma caracterização de amostras de gasolina A oriundas de três diferentes unidades produtoras de derivados de petróleo, localizadas em território brasileiro. As amostras, tal qual recebidas, foram injetadas em um cromatógrafo Varian CP-3800, acoplado a um espectrômetro de massa Varian Saturn 2000, contendo um injetor automático Varian CP-8410. O sistema CG/EM estava equipado com uma coluna de sílica fundida WCOT com 100 metros de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno, com CP-Sil PONA CB como fase estacionária com 0,50µm de filme. As condições de análise usadas no método são apresentadas na tabela 1. A interface do equipamento foi viabilizada através da estação de trabalho Saturn GC/MS versão 5.51 da Varian.

Paralelamente, as amostras foram analisadas por infravermelho em analisador de gasolina GS 1000 Gasoline Analyser Petrospec, através do qual foram obtidos teores de olefinas, aromáticos, saturados, MON, RON e índice antidetonante. O princípio de funcionamento do equipamento é baseado na espectroscopia na região do infravermelho, na qual a quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração desses componentes na amostra de gasolina.

Tabela 1. Condições de Análise das Amostras por CG/EM

Temperatura do Injetor	200°C		
Razão do Split	1:200		
Gás de Arraste	He		
Vazão	1,0 mL/min		
Forno da Coluna			
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)	Total (min)
35	-	15,00	15,00
60	1,0	20,00	60,00
200	2,0	10,00	140,00

### 3. Resultados e Discussões

Foram analisadas 9 (nove) amostras de gasolina A, sendo 2 (duas) do produtor I (PR001 e PR002), 5 (cinco) do produtor II (PR003 a PR007) e mais 2 (duas) amostras do produtor III (PR008 e PR009). Os resultados obtidos no analisador de gasolina são apresentados na tabela 2. Os números obtidos demonstram que todas as amostras (a exceção do MON das amostras PR002 e PR007) apresentam valores de MON e IAD para gasolina A (mín. 82,0 e mín. 87,0, respectivamente) dentro dos padrões estabelecidos pela portaria N.º 309/2001 da ANP (ANP, 2001).

Tabela 2. Análise de gasolina A em analisador de gasolina Petrospec

PRODUTORES	I		II					III	
AMOSTRAS	PR001	PR002	PR003	PR004	PR005	PR006	PR007	PR008	PR009
DATA DE PRODUÇÃO	05/02	06/02	02/02	03/02	04/02	05/02	06/02	06/02	07/02
MON	82,5	81,4	83,1	83,2	83,1	83,1	81,4	83,2	83,3
RON	95,1	93,8	96,2	97	96,8	96,4	96,7	96,6	96,7
IAD*	88,8	87,6	89,2	90,1	89,9	90	89	89,9	90
OLEFINAS (%)	24,8	28,6	36,1	36	36	35,9	57	0	0
AROMÁTICOS (%)	30	25,6	31,8	31,8	31,7	31,9	26,9	36,4	36,5
SATURADOS (%)	43,5	44,4	30,3	30,3	30,4	30,4	13,4	60,8	60,8

\* IAD = (MON + RON)/2

A análise em infravermelho através do Petrospec revelou que todas as amostras apresentam valores de IAD próximos entre si, porém os teores de olefinas para as amostras do produtor III apresentaram valores nulos, enquanto que os outros produtores obtiveram teores acima de 20%. Entretanto, as amostras do produtor III apresentaram pequenos teores de compostos olefínicos na análise CG/EM, que não foram detectados no Petrospec, como pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3. Compostos Olefínicos determinados por CG/EM nas amostras PR008 e PR009 (média)

Compostos	Teores (% m/m)
Buteno + iso-buteno	0,0033
Trans-buteno-2	0,0044
3-metil-buteno-1	0,0026
Cis-hexeno-3	0,0055
3-metil-cis-penteno-2	0,0125

A figura 1 mostra os cromatogramas das amostras PR006 e PR008 na faixa de 10 a 13 minutos. O cromatograma da amostra PR006 (figura 1a) mostra uma maior quantidade de picos na faixa de 10 a 12,5 minutos do tempo de retenção, enquanto que o cromatograma da amostra PR008 (figura 1b) possui uma quantidade menor de picos na mesma faixa. Essa diferença se deve à presença de compostos olefínicos, os quais foram confirmados pelos espectros de massa dos referidos compostos. Outros compostos, como saturados, também estão presentes na mesma faixa de tempo de retenção. Porém ficou evidenciado que as substâncias que prevaleceram foram as de natureza olefínica. Apesar do cromatograma da amostra PR008 (figura 1b) não possuir picos referentes às substâncias olefínicas, estes estão presentes em quantidades muito pequenas, em contradição ao que indica o método de infravermelho.

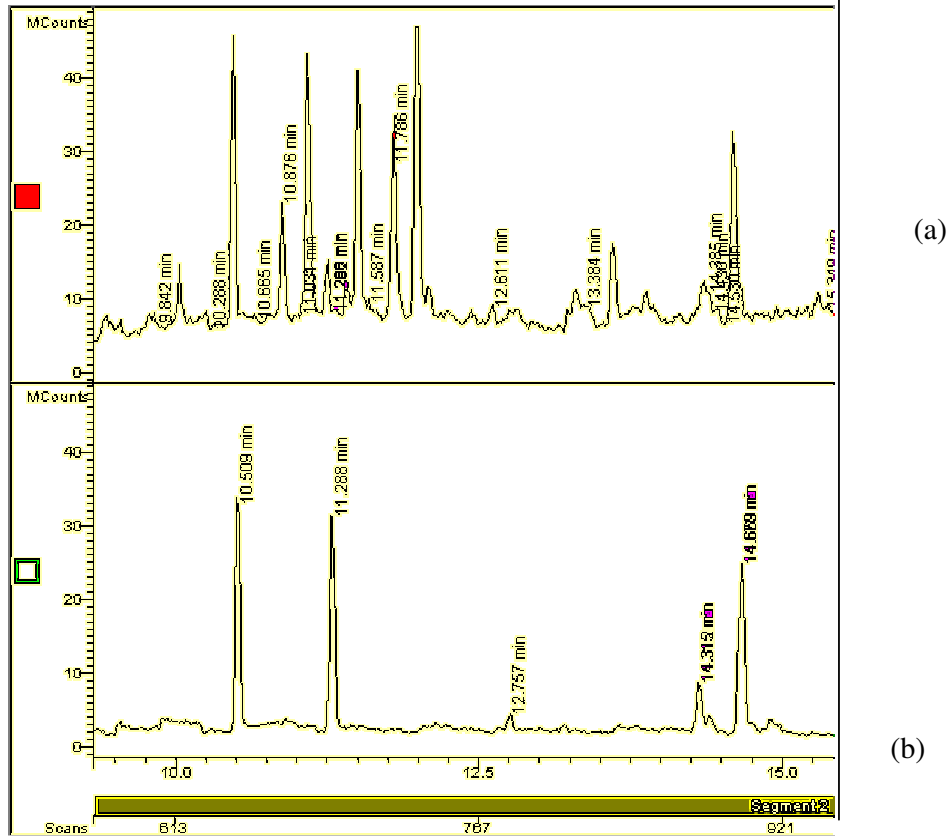


Figura 1. Trecho dos Cromatogramas das Amostras PR006 (a) e PR008 (b).

Já os cromatogramas das amostras PR002 e PR005, ilustrados nas figuras 2b e 2c, respectivamente, apresentaram-se muito semelhantes. As substâncias presentes nas gasolinas são praticamente idênticas, diferenciando-se pela intensidade dos picos. Por exemplo, a amostra PR002 apresentou uma menor quantidade da substância 1,2,3,4-tetrametil-benzeno do que a amostra PR005. Na figura 2a temos o espectro de massa da referida substância, com pico base em m/z 119, o qual era o mesmo para os picos assinalados nos cromatogramas das substâncias PR002 e PR005.

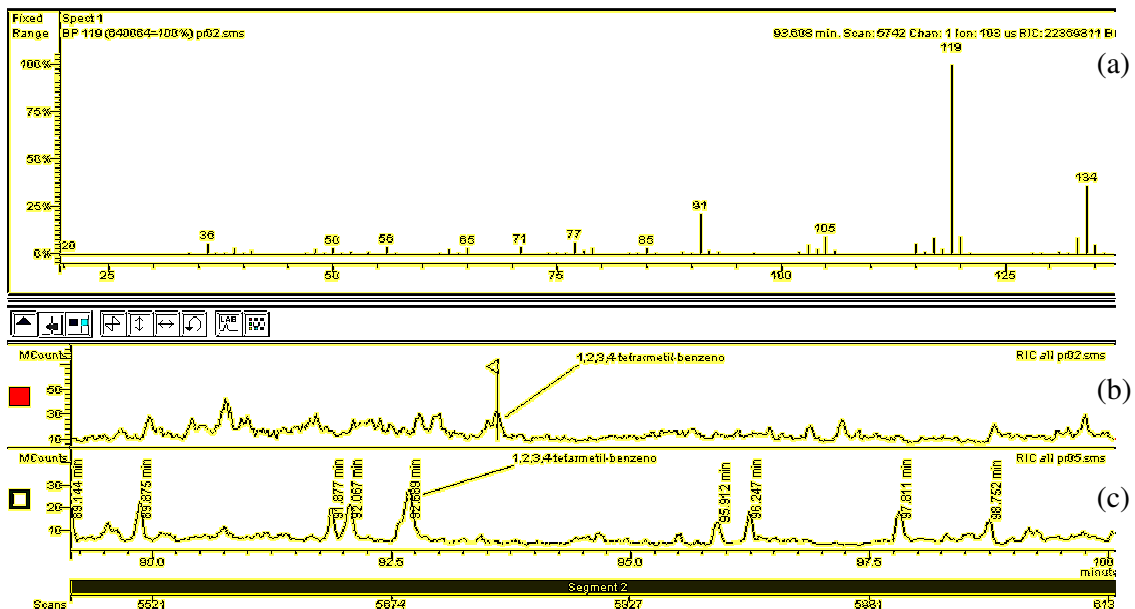
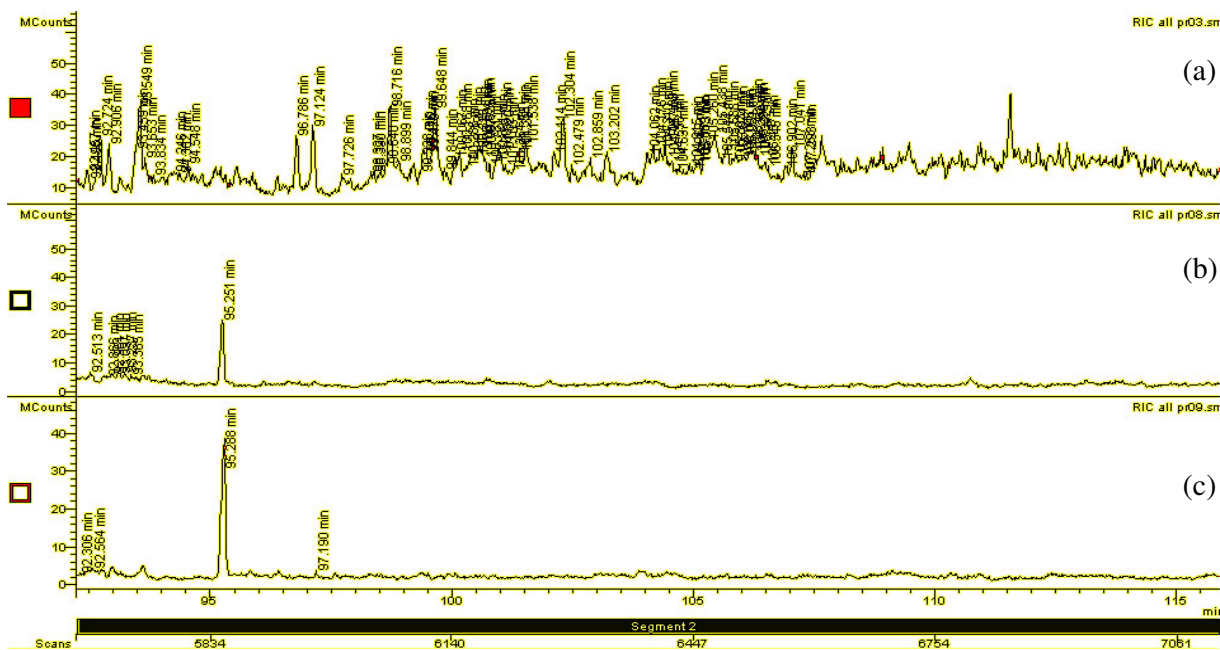


Figura 2. Espectro de Massa da Substância 1,2,3,4-tetrametil-benzeno (a) e Cromatogramas das amostras PR002 (b) e PR005 (c)

Outra característica bem definida entre as amostras foi a presença de substâncias saturadas e aromáticos. A figura 3 ilustra os cromatogramas obtidos para diferentes amostras na região compreendida entre 90 a 115 minutos de tempo de análise. O cromatograma da amostra PR003, apresentado na figura 3a, apresentou uma grande quantidade de picos com tempo de retenção acima de 90 minutos, diferentemente dos cromatogramas de amostras de outros produtores, como as amostras PR008 e PR009, ilustradas nas figuras 3b e 3c, respectivamente. Esta diferença pode servir como um parâmetro de diferenciação entre os produtores II e III, onde a maior parte das substâncias aromáticas e saturadas de cadeias mais longas ( $C_{12}$  a  $C_{15}$ ) estão situadas nesta faixa de tempo de retenção para a gasolina do produtor II.



## 4. Conclusões

A cromatografia gasosa pode ser uma técnica muito eficiente para análise de amostras de gasolinas no tocante à caracterização dos processos de refino que deram origem ao produto. A composição química das amostras de cada produtor foi bem peculiar. Os resultados foram confirmados pelo método de infravermelho com o Petrospec, nos quais os resultados apresentaram nuances em função dos grupos das substâncias e suas quantificações. Porém os métodos demonstraram algumas diferenças nos resultados em função dos limites de detecção inerentes a cada método e aparelhagem empregada.

O produtor I ficou caracterizado por conter teores intermediários de saturados, pois utiliza-se de processo de craqueamento catalítico. Já o produtor II apresentou uma composição pobre em saturados, porém o processamento para obtenção do combustível é, também, por craqueamento catalítico. O fator que diferencia a gasolina do produtor I com o produtor II é através da composição da matéria-prima usada na produção desse combustível. Finalmente o produtor III comercializa uma gasolina com olefinas praticamente inexistentes. A produção de gasolina nessa unidade é feita por um processo de pirólise e reforma catalítica, produzindo olefinas, que são depois hidrogenadas, gerando assim um produto pobre nessa classe de compostos.

Apesar das diferentes concentrações de olefinas, saturados e aromáticos obtidas para os produtores estudados, os valores de octanagem (IAD) não foram comprometidos, permanecendo dessa forma dentro dos padrões estabelecidos pela ANP (anuário da ANP, 2001). Porém, pode-se perceber que o IAD é influenciado pelo balanço das substâncias analisadas. A questão da estabilidade da gasolina (formação de gomas) e os gases de combustão emitidos são outros fatores a serem analisados para verificar o quão são afetados pela composição da gasolina.

## 5. Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Ceará e os órgãos financiadores deste trabalho: Agência Nacional do Petróleo (ANP), PRH-ANP31, FINEP/CTPETRO Convênio N.º 65.00.0224.00 e CNPq.

## 6. Referências

- ACHTEN, C., PÜTTMANN, W., Method for determination of *tert*-butyl ether in gasoline by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, v. 910, p. 377-383, 2001.
- Anuário da ANP, 2001, [www.anp.gov.br/petro/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp)
- American Society for Testing Materials, ASTM D 4815, Determination of MTBE, ETBE, DIPE, *tert*-amyl alcohol and C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohols in gasoline by gas chromatography, *Annual Book of ASTM Standards*, v. 05.02, p. 115-122, 1998.
- BIANCHI, F., *Et al*, Use of experimental design for the purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry determination of methyl *tert*-butyl ether, *tert*-butyl alcohol and BTEX in groundwater at trace level, *Journal of Chromatography A*, v. 975, p. 113/121, 2002.
- BRIKER, Y., *Et al*, Diesel fuel analysis by GC-FIMS: normal paraffins, isoparaffins, and cycloparaffins, *Energy & Fuels*, v. 15, p. 996-1002, 2001.
- CHOQUETTE, S. J. *Et al*. Identification and quantification of oxygenates in gasoline ampules using fourier transform near-infrared and fourier transform raman spectroscopy, *Anal. Chem.*, v. 68, p. 3525-3533, 1996.
- DIEHL, J. W., FINKBEINER, J. W., DISANZO, F. P., Determination of ethers and alcohols in gasoline by gas chromatography/fourier transform infrared spectroscopy, *Anal. Chem.*, v. 64, p. 3202-3205, 1992.
- EICEMAN, G. A., *Et al*, Gas chromatography, *Anal. Chem.*, v. 74, p. 2771-2780, 2002.
- HONG, S., DUTTWEILER, C. M., LEMLEY, A. T., Analysis of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products by direct aqueous inject onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems, *Journal of Chromatography A*, v. 857, p. 205-216, 1999.
- KANAL, H., *Et al*, GC/MS analysis of MTB, ETBE, and TAME in gasolines, *Anal. Chem.*, n. 66, p. 924-927, 1994.
- LOB, A., BUENAFE, R., ABBAS, N. M., Determination of oxygenates in gasoline by FTIR, *Fuel*, v. 15, p. 1861-1864, 1998.
- MEUSINGER, R., Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, v. 391, p. 277-288, 1999.
- SOJÁK, L., *Et al*. Gas-chromatographic-mass spectrometric characterization of all C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalene stationary phases, *Journal of Chromatography A*, v. 947, p. 103-117, 2002.