

Artículo de Revisión

**LA DETECCIÓN DE LA GASOLINA ADULTERADA: UNA BREVE
REVISIÓN DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS ANALÍTICOS**

**THE DETECTION OF ADULTERATED GASOLINE: A BRIEF REVIEW OF THE
MAIN ANALYTICAL METHODS**

Carlos José Boluda ^{1*} <https://orcid.org/0000-0001-8778-700X>

¹ Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Área de Ciencias Básicas y Ambientales.
Avenida de Los Próceres 49, Los Jardines del Norte 10602, Santo Domingo, República Dominicana.

Recibido: Junio 13, 2019; Revisado: Julio 11, 2019; Aceptado: Septiembre 23, 2019

RESUMEN

Introducción:

La adulteración de la gasolina supone pérdida de ingresos fiscales, daños mecánicos en los automóviles y efectos nocivos para la salud y medio ambiente. Los métodos analíticos existentes permiten detectar la presencia de sustancias adulterantes.

Objetivo:

El objetivo de esta revisión es proporcionar una visión rápida y general de los métodos, comparando sus ventajas e inconvenientes, permitiendo definir el ámbito de aplicación ideal para cada uno de ellos.

Materiales y Métodos:

La literatura revisada muestra que las opciones analíticas pueden clasificarse en tres categorías. Los parámetros fisicoquímicos incluyen densidad, viscosidad, índice de octanos, presión de vapor Reid y curva de destilación. Los métodos cromatográficos comprenden la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de gases, mientras que los métodos espectroscópicos incluyen la espectroscopía de fluorescencia, la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón.

Resultados y Discusión:

Los parámetros fisicoquímicos pueden tener una baja sensibilidad y ser insuficientes para detectar las adulteraciones. Los métodos cromatográficos precisan de tiempo, pero exigen muy poca cantidad de muestra y pueden revelar la naturaleza del adulterante. Los métodos espectroscópicos son rápidos, sensibles, la espectroscopía de ¹H-NMR tiene elevado costo de la instrumentación.



Copyright © 2020. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Carlos Boluda, Email: carlos.boluda@intec.edu.do



Conclusiones:

La cromatografía de gases es adecuada para aquellas adulteraciones más difíciles de detectar. Los métodos espectroscópicos resultan más apropiados para procesar un elevado número de muestras. $^1\text{H-NMR}$ es una opción muy válida, si bien espectroscopía FTIR una opción mucho más económica. En países pobres los métodos fisicoquímicos pueden ser la opción más adecuada.

Palabras clave: adulteración; cromatografía; espectroscopía; gasolina; propiedades fisicoquímicas; queroseno.

ABSTRACT

Introduction:

Gasoline adulteration means loss of tax revenue, mechanical damage to cars and harmful effects on health and environment. Existing analytical methods allow adulterants presence to be detected.

Objective:

The objective of this review is to provide a quick and general overview of these methods, comparing their advantages and disadvantages, which allow defining the ideal scope for each of them.

Materials and Methods:

The literature reviewed shows that analytical options can be classified into three categories. Physicochemical parameters include density, viscosity, octane number, Reid vapor pressure and distillation curve. Chromatographic methods include high performance liquid chromatography and gas chromatography, while spectroscopic methods include fluorescence spectroscopy, infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Results and Discussion:

The physicochemical parameters may have a low sensitivity and they are insufficient to detect adulterations. Chromatographic methods require time, but they need very little sample and can reveal adulterant nature. Spectroscopic methods are fast, sensitive, although $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy has high instrumentation cost.

Conclusions:

Gas chromatography is suitable for those hardest to detect adulterations. In contrast, spectroscopic methods are more appropriate for processing a large number of samples. $^1\text{H-NMR}$ is a very valid option, although FTIR spectroscopy is a much cheaper option. In countries with limited economic resources, physical-chemical methods may be the most appropriate option.

Keywords: adulteration; chromatography; gasoline; kerosene; physic-chemical properties; spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

La gasolina es un combustible líquido constituido por mezclas complejas de más de 400 compuestos orgánicos volátiles, entre los que son muy mayoritarios los hidrocarburos. El tamaño molecular de estos compuestos está acotado entre 4 y 12 átomos de carbono, que se corresponde con un intervalo de destilación comprendido entre 30°C y 215°C

(Majhi et al., 2012). Aunque la composición de la gasolina es variable dependiendo del crudo de procedencia, de los procesos de obtención, de las regulaciones de la cada país y características climáticas locales (Ré-Poppi et al., 2009), suelen contener aproximadamente un 15 % de alcanos lineales (*n*-alcanos) de entre 4 y 8 carbonos, entre el 25 % y el 40 % de alcanos ramificados (isoparafinas), un 10 % de naftenos (cicloalcanos), menos de un 25 % de hidrocarburos aromáticos y un 10 % de olefinas (alquenos) (Lee et al., 2011). Algunos de estos componentes son tóxicos y en este sentido, la fracción aromática de las gasolinas es posiblemente la que tiene una mayor peligrosidad para la salud y el medio ambiente. Así por ejemplo, la toxicidad del benceno está ampliamente reconocida (Yardley-Jones et al., 1991, Khalade et al., 2010) razón por la cual la mayoría de las normativas restringen su contenido al 1 % (v/v). Los demás compuestos aromáticos principales que forman parte de esta fracción: tolueno, etilbenceno y xilenos, y que junto al benceno son conocidos en conjunto con el acrónimo BTEX, tampoco están exentos de efectos tóxicos (Donald et al., 1991; Von Euler et al., 2000, Yang et al., 2010, Silva et al., 2018). La adulteración de la gasolina se lleva a cabo por adición de compuestos o mezclas de compuestos que pueden formar o no parte del propio combustible. Aunque la naturaleza de la sustancia adulterante puede ser muy diversa, frecuentemente se utilizan disolventes como hexano, tolueno o los xilenos (Mendes y Barbeira, 2013), otros combustibles como puede ser el queroseno (Majhi et al., 2012, Sinha y Shivgotra, 2012) o el gasóleo (Mendes y Barbeira, 2013) y compuestos oxigenados como etanol anhidro, excediendo los niveles del combustible no adulterado (Oliveira et al., 2004). En muchos casos la sustancia adulterante es un componente de la propia gasolina, hecho que puede hacer muy difícil su detección si la cantidad de adulterante no es muy alta, incluso empleando las técnicas cromatográficas más avanzadas (Takeshita et al., 2008). El fraude resulta rentable dado que los adulterantes están exentos de los impuestos propios de la gasolina (Widemann et al., 2005, Takeshita et al., 2008). La adulteración de los combustibles no sólo constituye un fraude a los consumidores, que además resulta lesivo para la economía de cualquier nación al mermar los ingresos fiscales, sino que además se traduce en una calidad subestándar del combustible que afecta negativamente al funcionamiento del motor (Widemann et al., 2005, Majhi et al., 2012). Adicionalmente, incrementa la contaminación ambiental y supone una amenaza para la salud (Bharath y Himanth, 2017). En la actualidad, numerosas técnicas analíticas permiten llevar a cabo estudios sobre la calidad de los combustibles, detectar sus posibles adulteraciones o averiguar en qué grado cumplen con las normativas que en las diferentes naciones regulan la composición de los mismos. Entre las técnicas disponibles destaca el análisis de los parámetros fisicoquímicos, las técnicas cromatográficas y las espectroscópicas, (Dadson et al., 2018, Gotor et al., 2019) que a menudo se asocian métodos de análisis multivariante. También se han propuesto estrategias alternativas, como el análisis gravimétrico del residuo que queda tras la evaporación de la gasolina para estimar la presencia de adulterantes pesados como el queroseno (Zannikou et al., 2016), el marcaje con trazadores (Gotor et al., 2019) o la utilización de sensores a bordo, que detectan en tiempo real la presencia de los adulterantes (Bharath y Himanth, 2017). Esto último permitiría detectar el combustible adulterado *in situ*, evitando la dependencia de los métodos analíticos de laboratorio. El objetivo de este artículo de revisión es

proporcionar una visión rápida y a la vez global de las principales técnicas analíticas disponibles para detectar la adulteración de la gasolina, contemplando tanto sus ventajas como sus inconvenientes y su ámbito de aplicación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Análisis de los parámetros fisicoquímicos.

Conocer determinados parámetros fisicoquímicos de la gasolina como la densidad, octanaje, presión de vapor Reid (RVP) o los valores de la curva de destilación, puede resultar de gran utilidad para detectar posibles adulteraciones del combustible. Esto se debe a que la adición de cualquier adulterante que cambie la composición original de la gasolina, puede afectar a sus propiedades fisicoquímicas (Takeshita et al., 2008). La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) ha desarrollado diferentes métodos para analizar la calidad de las gasolinas, entre los que se encuentran aquellos que permiten evaluar la densidad o la volatilidad de la misma.

2.1.1. Densidad, viscosidad, octanaje y presión de vapor Reid.

La presencia de adulterantes en la gasolina como el queroseno o el gasóleo, produce alteraciones en la densidad medibles. Ello se debe a que se trata de fracciones diferentes, obtenidas por destilación del petróleo crudo y por tanto, tienen diferentes densidades. Aunque hay un incremento en la densidad del combustible a medida que aumenta la cantidad de adulterante (Takeshita et al., 2008), la sensibilidad del método es baja, dado que las diferencias de densidad son pequeñas, incluso para porcentajes de adulteración elevados (Gupta et al., 2010). No obstante, las diferencias de viscosidad entre los tres combustibles es bastante mayor y por tanto ésta exhibe una dependencia mayor del porcentaje de adulteración. La viscosidad es un parámetro más apropiado para determinar el porcentaje de adulteración (Gupta et al., 2010). La determinación del índice de octanos (una de las especificaciones más importantes de la gasolina que mide su capacidad antidetonante), la densidad, RVP y los valores de destilación a presión atmosférica ha servido para determinar el alto grado de adulteración de la gasolina en Nigeria (Onojake et al., 2013).

2.1.2. Curva de destilación.

La curva de destilación es uno de los métodos más conocidos para analizar los combustibles (ASTM D86) y consiste en determinar el porcentaje de combustible vaporizado a medida que se incrementa la temperatura, obteniéndose así una curva en la que se representa porcentaje de evaporación frente a temperatura (Fernández et al., 2017). La presencia de adulterantes va a alterar la curva de destilación en alguna de sus diferentes secciones, por tanto la comparación de la curva de destilación de la muestra con la del combustible no contaminado puede aportar una valiosa información sobre la naturaleza del adulterante (Gupta et al., 2010). Esto se evidencia en las investigaciones llevadas a cabo por Oliveira y colaboradores que utilizaron el perfil de la curva de destilación para detectar la adulteración de la gasolina con etanol (Oliveira et al., 2004). Takshita y colaboradores evaluaron el efecto de la adición de etanol anhidro, hidrocarburos alifáticos C₈-C₁₆, hidrocarburos aromáticos C₉H₁₂, y gasóleo de automoción (C₈-C₂₈), sobre la curva de destilación, RVP y la densidad en gasolinas

comerciales en Brasil. La adición de estos adulterantes afecta notablemente a la curva de destilación, de manera que la adición de los hidrocarburos incrementa la temperatura de destilación de la mezcla, mientras que el etanol la disminuye. La formación de azeótropos entre el etanol y los hidrocarburos tiene una notable influencia en las curvas de destilación, que experimentan un cambio repentino en los valores de temperatura que se detecta por simple inspección visual de la curva. La ubicación de dichos cambios bruscos de la temperatura depende de la cantidad y del tipo de adulterante utilizado. La adulteración con combustible diésel es la que más fácilmente puede detectarse mediante esta técnica, debido al importante incremento del punto de ebullición final (FBP) por encima del límite impuesto por la normativa brasileña (220°C), con una adulteración de únicamente un 2% (v/v) (Takeshita et al., 2008). Por otra parte, Majhi y colaboradores desarrollaron en 2012 un método muy sencillo que permite detectar la adulteración de la gasolina con queroseno y que se basa en el diferente rango de destilación que tienen la gasolina (30-215°C) y el queroseno (145-300°C). La vaporización de la gasolina impregnando un papel de filtro limpio se produce mucho más rápidamente (120-180 s) que en el caso de la gasolina adulterada con queroseno (mayor de 180 s dependiendo del grado de adulteración), que además dejará una mancha sobre el papel de filtro (Majhi et al., 2012). Pese a que la determinación de los parámetros fisicoquímicos de la gasolina sigue teniendo un papel importante en el control de calidad de este combustible (Godoy et al., 2011) y pueden suponer una evidencia de su adulteración, su determinación es en ocasiones insuficiente para detectar el fraude (Parastar et al., 2016). Ello se debe, en parte, a que los valores de las especificaciones recogidas por las diferentes normativas, fueron establecidas para asegurar un buen funcionamiento del motor más que para identificar la adulteración del combustible (Takeshita et al., 2008, Mendes y Barbeira, 2013); las gasolinas adulteradas pueden por lo tanto satisfacer estas especificaciones recogidas por las normativas de los diferentes países. Por otra parte, otros autores mantienen que, en general, sólo aquellas adulteraciones consistentes en la adición de cantidades importantes de compuestos aromáticos e hidrocarburos alifáticos pesados, pueden detectarse mediante el análisis de los parámetros fisicoquímicos (Monteiro et al., 2009). Además, el análisis de estos parámetros requiere tiempo y dado su complejidad, pueden cometerse errores experimentales que hace imprescindible disponer de técnicos cualificados (Fonseca de Godoy et al., 2011). No obstante, existen en la actualidad diversos métodos analíticos alternativos para detectar la adulteración de la gasolina. Entre estos se encuentran las herramientas quimiométricas combinadas con técnicas convencionales de análisis: cromatografía, resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR), espectroscopía de infrarrojos (IR) y de fluorescencia.

2.2. Métodos cromatográficos

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) se ha utilizado en la detección de adulterantes de la gasolina, empleando columnas de fase reversa, agua-acetonitrilo como mezcla eluyente y un detector de ultravioleta para determinar la adulteración de la gasolina con queroseno (Dhole y Ghosal, 1995). No obstante, la cromatografía de gases (GC) es la técnica cromatográfica por excelencia en el análisis de la gasolina.

2.2.1. Cromatografía de gases (GC)

Esta técnica analítica ha sido empleada ampliamente por la industria del petróleo, con el desarrollo de métodos que permiten la identificación de los componentes de los combustibles. El método se basa en la separación de los diferentes compuestos que integran la muestra en función de su volatilidad, obteniéndose así una huella dactilar cromatográfica, que mediante comparación con los cromatogramas de las gasolinas de referencia, permite detectar las adulteraciones (Moreira et al., 2003). Diferencias en los tiempos de retención, alturas de los picos y su proporcionalidad sugieren que el combustible está adulterado. Así por ejemplo, en 2009 utilizando la cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID), Ré-Poppi y colaboradores analizaron 44 muestras de gasolinas comerciales brasileñas. El análisis del perfil de hidrocarburos de las diferentes muestras, les permitió llegar a la conclusión de que alguna de éstas estaban probablemente adulteradas con disolventes orgánicos (Ré-Poppi et al., 2009). De la misma manera, la utilización de GC-FID ha permitido detectar la adulteración de la gasolina con queroseno (Balakrishnan y Balasubramanian, 2011). Majhi y colaboradores también emplearon GC-FID para analizar muestras de gasolina adulteradas con queroseno, separando e identificando un total de 225 componentes de la gasolina que fueron divididos en tres categorías en función del tiempo de retención y con diferente dificultad a la hora de detectar una adulteración (Majhi et al., 2012). La adición de hidrocarburos pesados (C_{13} - C_{15}) a la gasolina es la adulteración más fácil de detectar, dado que estos compuestos no forman parte de la composición de estos combustibles (Moreira et al., 2003) y por tanto la inspección visual del cromatograma delatará su presencia. Por el contrario la detección de una adulteración con hidrocarburos aromáticos y especialmente con hidrocarburos ligeros (C_4 - C_8), es más difícil, dado que éstos forman parte de la gasolina. Según Moreira y colaboradores es posible detectar la adulteración por hidrocarburos aromáticos cuando la adición de estos al combustible supera el 5,5 %, mientras que para que la adición de hidrocarburos alifáticos ligeros resulte detectable, son necesarios niveles de adulteración superiores al 28 % (Moreira et al., 2003).

Por otra parte, la determinación de la altura o área de los picos permite la cuantificación, lo cual resulta muy útil para evaluar si los distintos componentes del combustible se encuentran dentro de los límites legales. De esta manera, Silva y colaboradores analizaron la fracción BTEX de las gasolinas comercializadas en el estado de Piauí (Brasil) empleando esta instrumentación (GC-FID) (Silva et al., 2009). En esta investigación los niveles de benceno fueron del 1 %, valor considerado aceptable por las normativas más exigentes. No obstante, el contenido en compuestos aromáticos totales fue del 45%, cifra que si bien está dentro de la normativa brasileña, es demasiado elevada para otras normativas y recomendaciones más exigentes, que han reducido el contenido en aromáticos totales al 35% (World Wide Fuel Charter, 2013). En el análisis PIONA se emplea un sistema de columnas acopladas, trampas selectivas y un hidrogenador que permiten el análisis cuantitativo de parafinas, isoparafinas, olefinas (incluidas isolefinas y cicloalquenos), naftenos y aromáticos (análisis PIONA) en gasolinas y naftas (Teng et al. 1994, Beens et al., 2000, Blomberg et al., 2002, Ali y Aboul-Fotouh, 2017).

La cromatografía de gases acoplada con la espectrometría de masas (GC-MS) también

ha resultado útil en la evaluación de las alteraciones resultantes de la adición de disolventes a la gasolina (Skrobot et al., 2007). La ventaja del método radica en que el espectro de masas de cada componente del combustible, separado por cromatografía de gases, puede ser considerado como una huella dactilar de cada compuesto y permite identificar cada pico del cromatograma sin necesidad de comparar el tiempo de retención de los analitos y los patrones.

2.2.2. Cromatografía de gases bidimensional (GCxGC).

Desde su aparición (Liu y Phillips, 1991) y debido a su elevada resolución y sensibilidad, la cromatografía de gases bidimensional (GCxGC) se ha situado como una importante variante emergente de la cromatografía de gases, con un lugar muy prevalente en el análisis de hidrocarburos en la industria petroquímica (Beens et al., 2000, Ruiz-Guerrero et al., 2010). En esta modalidad cromatográfica se emplean dos columnas con diferente longitud y afinidad situadas en tándem (Figura 1). Mediante un dispositivo denominado modulador, localizado entre las dos columnas, algunas fracciones del efluente de esta primera columna son inyectadas a intervalos cortos regulares en una segunda columna, que es más corta y estrecha, para conseguir separaciones isotérmicas muy rápidas y de alta resolución (Shields et al., 2015, Pereira da Silva et al., 2017). Los resultados de una cromatografía bidimensional pueden ser representados tridimensionalmente. En una dimensión se representan los tiempos de retención de la primera columna y en una segunda dimensión lo tiempos de retención de la segunda. La tercera dimensión viene representada por las intensidades de los picos. No obstante, la manera más habitual y conveniente de mostrar los resultados es mediante una representación bidimensional (Blomberg et al., 2002). Pedroso y colaboradores emplearon GCxGC acoplado a detector por ionización de llama (FID) para detectar posibles adulteraciones de gasolinas comerciales que contenía un 25 % (v/v) de etanol. Los resultados del análisis coincidieron con los del método oficial y los autores concluyeron que GCxGC-FID conjuntamente al análisis multivariante, pueden ser un método alternativo para el control rutinario de calidad de los combustibles (Pedroso et al., 2008).

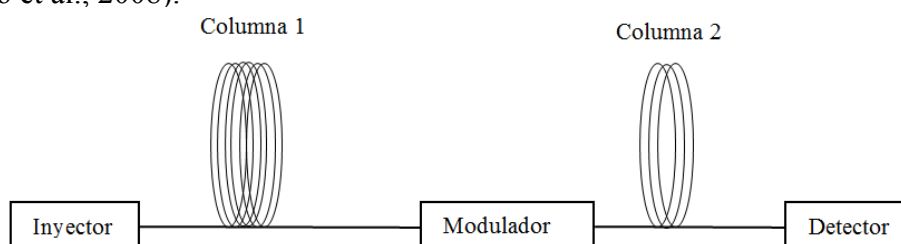


Figura 1. Dibujo esquemático de un cromatógrafo GC x GC. Adaptado de Pereira da Silva, 2017. Esta técnica permite separaciones rápidas y de alta resolución

GCxGC-FID, combinada con el análisis multivariante, se ha utilizado también para cuantificar la adulteración de la gasolina con queroseno en Brasil, con valores de error de la media cuadrática comprendida entre 2,08% y 2,98% (Godoy et al., 2008). La misma metodología se ha empleado para predecir algunos parámetros fisicoquímicos de la gasolina como los valores de la curva de destilación y la densidad. El análisis de las

diferencias entre las predicciones y los valores reales de la densidad relativa y los parámetros de la curva de destilación T10, T50, T90 y FBP (punto de ebullición final) determinadas por los métodos estándar, permite proponer este método como forma alternativa a los métodos estándares de la ASTM que requieren equipos específicos y tiempo (Godoy et al., 2011).

2.3. Métodos espectroscópicos

Aunque la cromatografía de gases ha demostrado ser una técnica muy útil para detectar la adulteración de la gasolina, tiene el inconveniente de que los análisis requieren mucho tiempo y tienen un costo elevado cuando hay que procesar un elevado número de muestras (Monteiro et al., 2009). Una alternativa a los métodos cromatográficos son los métodos espectroscópicos.

2.3.1. Espectroscopía de fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia sincronizada (SFS) ha permitido detectar adulterantes en la gasolina (Taksande et al., 2006); también se han podido determinar los niveles de adulteración de la gasolina mediante la huella dactilar de los combustibles basada en el contenido en hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (Kulathunga et al., 2013). Recientemente, empleando espectroscopía de fluorescencia tridimensional y descomposición trilineal alternante auto-ponderada (SWATLD), se ha desarrollado un método que permite predecir la cantidad de metanol presente en la gasolina (Wang et al., 2019). No obstante la espectroscopía de infrarrojos parece ser la técnica espectroscópica más relevante al respecto.

2.3.2. Espectroscopía de infrarrojos (IR)

La espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) es la alternativa espectroscópica más rápida y económica (Al-Ghouti et al., 2008). Esta técnica, que se basa en la absorción selectiva de los diferentes grupos funcionales a determinadas frecuencias concretas del espectro infrarrojo, se emplea desde hace bastante tiempo en combinación con el análisis multivariante, teniendo la ventaja de su rapidez (1 minuto/muestra) y requerir poca cantidad de muestra (menos de 2mL) (Fodor et al., 1996). En 2006 Pereira y colaboradores emplearon la espectroscopía infrarroja y el análisis multivariante para abordar el problema de la adulteración de la gasolina de automoción con disolventes, demostrando que se trata de una alternativa rápida, económica y fiable. La técnica demostró ser capaz de detectar la adulteración cuando los niveles del adulterante exceden el 8% (v/v), con un 96 % de eficiencia en la clasificación de la muestra problema como combustible adulterado o no adulterado. La eficiencia en la identificación del adulterante fue del 93 % (Pereira et al., 2006). En 2017 Mabood y colaboradores utilizaron la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) combinada con métodos multivariantes para detectar y cuantificar la adulteración de gasolina de 95 octanos con una gasolina más económica de 91 octanos. Las muestras de gasolina de 95 octanos fueron adulteradas en porcentaje variable desde el 1 % hasta el 75 % con gasolina de 91 octanos y se midió la absorción en el infrarrojo cercano (NIR) con un rango de longitudes de comprendido entre 700 y 2500 nm, llevándose a cabo un análisis estadístico mediante métodos de análisis multivariante de los datos

espectroscópicos obtenidos. Esto permitió no solamente la detección de la adulteración, sino la cuantificación de los niveles de gasolina de 91 octanos en las muestras de gasolina de 95 octanos. Este método además de rápido resulta más sensible que otros, dado que el límite de detección para esta adulteración es menor de 1,5 % en gasolina de 91 octanos (Mabood et al., 2017). La espectroscopía de infrarrojos de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se ha empleado para detectar la presencia de metil-*tert*-butiléter (MTBE), un compuesto oxigenado que está catalogado como tóxico (Salimi et al., 2016) y un contaminante del agua (Songolzadeh, et al., 2013). La presencia de MTBE en las muestras de gasolina analizadas se detecta por la presencia de tres señales de intensidad débil a 1203, 1085 y 852 cm^{-1} y que corresponden al estiramiento del enlace $\text{CH}_3\text{-C}$ del grupo *tert*-butilo y a los estiramientos asimétrico y simétrico de los enlaces C-O-C respectivamente (Lalnunthari y Thanga, 2015). También se ha utilizado la espectroscopía Raman para resolver este problema analítico con un límite de detección para el adulterante menor del 5 % (Tan et al., 2013).

2.3.3. Resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$).

Esta técnica espectroscópica es una potente herramienta de análisis de la calidad de gasolina que no requiere separación de sus componentes o pretratamiento de la muestra. Además permite un análisis rápido y automatizado de un elevado número de muestras. La desventaja obvia es la necesidad de disponer de una instrumentación costosa. La espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ asociada al análisis multivariante es una herramienta útil para identificar la adulteración de la gasolina y también para el seguimiento rutinario de la calidad del proceso de refinado (Monteiro et al., 2009, Flumignan et al., 2010, Sun y Wang, 2017). La espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$, combinada con el análisis multivariante, ha permitido diferenciar gasolinas de distinto octanaje (Obeidat, 2015). Ruschel y colaboradores, empleando $^1\text{H-NMR}$ con análisis discriminante parcial de mínimos cuadrados, analizaron la adulteración de la gasolina con combustible diésel, consiguiendo clasificar correctamente como adulterada o no adulterada el 100 % de las muestras analizadas (Ruschel et al., 2017). Más recientemente, empleando una nueva metodología, la NMR en el dominio del tiempo (TD-NMR) se ha llevado a cabo la detección de la adulteración de la gasolina con etanol (Romanel et al., 2018).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la actualidad se dispone de numerosas alternativas analíticas que permiten abordar el problema de la adulteración de la gasolina. Cada una de ellas tiene sus ventajas e inconvenientes y un ámbito de aplicación diferente. Los parámetros físicoquímicos, por lo general, no requieren un equipamiento costoso. No obstante, para la determinación del octanaje se precisa de un motor monocilíndrico de laboratorio, con relación de compresión variable que tiene un precio elevado (Dago-Morales et al., 2006). Entre otros inconvenientes, se debe señalar que, además de requerir tiempo, estos métodos, adolecen en ocasiones de baja sensibilidad, por lo que pueden resultar insuficientes para detectar las adulteraciones. Además pueden requerir una cantidad de muestra importante. Por el contrario, los métodos cromatográficos requieren muy poca cantidad de muestra (Tabla 1) y permiten separar e identificar todos los componentes de la gasolina, revelando en muchas ocasiones la naturaleza del adulterante. Como

desventajas, requieren disponer de un instrumental relativamente costoso. Por otra parte, cada experimento requiere típicamente más de una hora y por lo tanto, no permite procesar un número de muestras elevado en poco tiempo. Finalmente, los métodos espectroscópicos tienen como ventaja su rapidez, sensibilidad y que requieren poca cantidad de muestra. No obstante, en el caso concreto de la espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ el costo de la instrumentación es muy elevado y puede no estar disponible en países en vías de desarrollo, en dónde son más frecuentes las adulteraciones. En este sentido la espectroscopía FTIR proporciona una alternativa excelente y con un costo mucho menor.

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los métodos de análisis de la gasolina de automoción

<i>Métodos analíticos</i>	<i>Rapidez</i>	<i>Sensibilidad</i>	<i>adulterante detectable</i>	<i>Cantidad de muestra</i>
Parámetro físico-químicos	Variable desde 2 minutos hasta > 30 minutos	Insuficiente en algunos casos	Preferentemente alifáticos pesados y aromáticos	Desde 50 mL hasta >1L
Espectroscópicos	Elevada 1-5 minutos/muestra	Elevada	Aromáticos y alifáticos ligeros y pesados	< 2 mL
Cromatográficos	Baja. Típicamente > 60 minutos por muestra	Elevada	Aromáticos y alifáticos ligeros y pesados	0,1-1 μL

4. CONCLUSIONES

1. La adulteración de la gasolina es una práctica frecuente con importantes implicaciones económicas, ambientales y de salud pública, que en ocasiones puede ser difícil de detectar.
2. La cromatografía de gases es la técnica más apropiada para resolver los casos de mayor complejidad. Pese a que requiere de equipos costosos y de tiempo para cada análisis, permite en muchas ocasiones conocer la naturaleza del adulterante. No obstante, los métodos espectroscópicos resultan más apropiados si es necesario procesar con rapidez un elevado número de muestras. La espectroscopía $^1\text{H-NMR}$ es una opción muy válida, siendo la espectroscopía FTIR una opción alternativa mucho más económica. No obstante, en países con escasos recursos económicos los métodos fisicoquímicos pueden ser la opción más adecuada.

REFERENCIAS

- Al-Ghouti, M.A., Al-Degs, Y.S., Amer, M., Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration., *Talanta*, Vol. 76, 2008, pp. 1105-1112.
- Ali, N.S. & Aboul-Fotouh, T.H., The Effect of Compositions (PIONA) on the Octane Numbers of Environmental Gasolines of Reformate, Isomerate and Hydrocracked

- Naphtha Blends by Using GC., *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, Vol. 5, No. 6, 2017, pp. 167-174.
- Balakrishnan, J. & Balasubramanian, V., Analytical Technique for Detection of Motor Gasoline Adulteration Using Gas Chromatography-Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA)., *Journal of Applied Chemical Research*, Vol. 19, No. 4, 2011, pp. 40-48.
- Bharath, L.V., Himanth, M., Review on the Detection of Fuel Adulteration through Sensor based Techniques., *International Journal of Scientific and Research Publications*, Vol. 7, No. 9, 2017, pp. 447-451.
- Beens, J., Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) to optimize the separation of complex oil fractions., *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 23, 2000, pp. 182-188.
- Blomberg, J., Schoenmakers, P., Brinjman, U.A.T. Gas chromatographic methods for oil analysis., *Journal of Chromatography A*, Vol. 972, 2002, pp. 137-173.
- Dadson, J., Pandam, S., Asiedu, N., Modeling the characteristics and quantification of adulterants in gasoline using FTIR spectroscopy and chemometric calibrations., *Cogent Chemistry*, Vol. 4, No. 1, 2018, pp. 1-22.
- Dago-Morales, A., Fernández, R., Ruiz, M.D., Balmayor, M., Laza, M., Ross, J.E., Otero de Zayas, M., Simeón, L., La espectroscopia infrarroja y el método de calibración multivariada de mínimos cuadrados parciales en la predicción del índice de octano experimental de gasolinas., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, Vol. 37, No. 1, 2006, pp. 3-7.
- Dhole, V.R., Ghosal, G.K., Quality assurance of petrol by HPLC., *Journal of Liquid Chromatography*, Vol. 18, No. 12, 1995, pp. 2475-2488.
- Donald, J.M., Hooper, K., Hopenhayn-Rich, C., Perspectives reproductive and developmental toxicity of toluene: a review., *Environ. Health*, Vol. 94, 1991, pp. 237-244.
- Fernández, M.M., Sánchez, L.R., Sánchez, B., Distillation: Basic Test in Quality Control of Automotive Fuels, *Distillation - Innovative Applications and Modeling*, Marisa Fernandes Mendes., IntechOpen, 2017. Consultado 20/05/2019, en: <https://www.intechopen.com/books/distillation-innovative-applications-and-modeling/distillation-basic-test-in-quality-control-of-automotive-fuels>
- Flumignan, D.L., Borallo, N., Oliveira, J.E., Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis., *Talanta*, Vol. 82, 2010, pp. 99-105.
- Fodor, G.E., Kohl, K.B., Mason, R.L., Analysis of Gasolines by FT-IR Spectroscopy., *Analytical Chemistry*, Vol. 68, 1996, pp. 23-40.
- Fonseca de Godoy, L.A., Pozzobon, M., Correa, E., Augusto, F., Poppi, R.J., Prediction of the physicochemical properties of gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate data processing., *Journal of Chromatography A*, Vol. 1218, 2011, pp. 1663-1667.
- Godoy, L.A., Ferreira, E.C., Pedroso, M. P., Fidelis, C.H.D.V., Augusto, F., Poppi, R.J., Quantification of Kerosene in Gasoline by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and N-Way Multivariate Analysis., *Analytical Letters*, Vol. 41, No. 9, 2008, pp. 1603-1614.
- Godoy, L.A., Pedroso, 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., *Journal of Chromatography A*, Vol. 1218, No. 12, 2011, pp. 1663-1667.
- Gotor, R., Bell, J., Rurack, K., Tailored fluorescent solvatochromic test strips for quantitative on-site detection of gasoline fuel adulteration., *Journal of Materials*

- Chemistry C, Vol.7, 2019, pp. 2250-2256.
- Gupta, K., Sharma, R.K., A new method for estimation of automobile fuel adulteration. *Air Pollution.*, Edited by Vanda Villanyi. Chapter 16, 2010, pp. 357-370. Consultado 20/95/2019, en: <https://www.intechopen.com/books/air-pollution/a-new-method-for-estimation-of-automobile-fuel-adulteration>.
- Khalade, A., Jaakkola, M.S., Pukkala, E., Jaakkola, J.J.K, Exposure to benzene at work and the risk of leukemia: a systematic review and meta-analysis., *Environmental Health*, Vol. 9, No. 31, 2010, pp. 1-8.
- Kulathunga, D.R., Mahanama, K.R.R., Fingerprinting diesel and petrol fuels for adulteration in Sri Lanka., *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, Vol. 41, No. 4, 2013, pp. 287-292.
- Lalnunthari, J., Thanga, H.H., Detection of Methyl tert-butyl Ether (MTBE) in Gasoline Fuel using FTIR:ATR spectroscopy., *International Research Journal of Environmental*, Vol. 4, No. 12, 2015, pp. 65-68.
- Lee, J., Balakrishnan, S., Cho, J., Jeon, S.-Ho., Kim, J.-M., Detection of adulterated gasoline using colorimetric organic microfibers., *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 2011, pp. 2648-2665.
- Liu, Z., Phillips, J.B., Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface., *Journal of Chromatographic Science*. Vol. 29, 1991, pp. 227-231.
- Mabood, F., Gilani, S.A., Albroumi, M., Alameri, S., Nabhani, M.M.O., Jabeen, F., Hussain, J., Al-Harrasi, A., Boqué, R., Farooq, S., Hamaed, 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*, Vol. 197, 2017, pp. 388-396.
- Majhi, A., Kukerti, V.S. Sharma, Y.K. Khanna, R., Datta, A., The Detection of Kerosene ad an Adulterant in Gasoline., *Petroleum Science and Technology*, Vol. 30, 2012, pp. 271-277.
- Mendes, G. y Barbeira, P.J.S., Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods., *Fuel* .Vol. 112, 2013, pp. 163–171.
- Monteiro, M.R., Ambrozin, A. R.P. Lião, L.M., Boffo, E.F., Tavares, L.A. Ferreira, M.M.C., Ferreira, A.G. Monteiro, M.R., Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) Spectroscopy and Chemometrics., *Energy & Fuels*, Vol. 23, 2009, pp. 272-279.
- Moreira, L.S., d'Avila, L.A., Azevedo, D.A., Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography Study of Adulteration., *Chromatographia*, Vol.58, No. 7/8, 2003, pp. 501-505.
- Obeidat, S.M., The use of ¹H NMR and PCA for quality assessment of gasoline of different octane number., *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 46, 2015, pp. 875-883.
- Oliveira, F.S.D., Teixeira, L.S.G., Araujo, M.C.U., Korn, M., Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves., *Fuel*, Vol.83, 2004, pp. 917–23.
- Onojake, M.C., Atako, N., Osuji, L.C., The effect of the adulteration of premium motor spirit (PMS) on automotive engines., *Petroleum Science and Technology*, Vol. 31, 2013, pp. 1-6.
- Parastar, H., Mostafapour, S., Azimi, G., Quality assessment of gasoline using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with unfolded partial least squares: A reliable approach for the detection of gasoline adulteration., *Journal of Separation Science*, Vol. 39, 2016, pp. 367-374.
- Pedroso, M.P., Godoy, L.A., Ferreira, E.C. Poppi, R.J., Augusto, F., Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography

- combined to multivariate data processing., *Journal of Chromatography A*, Vol. 1201, No. 2, 2008, pp. 176-82.
- Pereira, R.C.C., Skrobot, V.L., Castro, E.V.R., Fortes, I.C.P., Pasa, V.M.D., Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra., *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 1097-1102.
- Pereira da Silva, G., Macedo da Silva, J., Daltro, M., Canielas, L., Assis, R., Alcaraz, C., Bastos, E., *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Its Application to the Investigation of Pyrolytic Liquids, Pyrolysis*, Mohamed Samer, IntechOpen, 2017, pp. 89-125, Consultado: 10/06/2019, en: <https://www.intechopen.com/books/pyrolysis/comprehensive-two-dimensional-gas-chromatography-and-its-application-to-the-investigation-of-pyrolyt>
- Ré-Poppi, N., Almeida, F.F.P., Cardoso, C.A.L., Raposo, 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*, Vol. 88, 2009, pp. 418-423.
- Romanel, S.A., Cunha, D.A., Ribeiro de Castro, E.V., Barbosa, L., Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR); A new methodology to quantify adulteration of gasoline., *Microchemical Journal*, 2018, Vol.140, pp. 31-37.
- Ruiz-Guerrero, M., Bertoncini, F., Aplicación de la Cromatografía de Gases Bidimensional en el Análisis de Derivados Azufrados y Nitrogenados en Gasolina., *Información Tecnológica*, Vol. 21, No. 1, 2010, pp. 43-50.
- Ruschel, C.F.C., Marcelo, M.C.A., Santos, F.P., Ferrão, M.F., Characterization of Gasoline by ¹H Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics., *Analytical Letters*, Vol. 50, No. 11, 2017, pp. 1767-1777.
- Salimi, A., Vaghar-Moussavi, M., Seydi, E., Pourahmad, J., Toxicity of methyl tertiary-butyl ether on human blood lymphocytes., *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 23, 2016, pp. 8556-8564.
- Shields, W.J., Saba, T., Boehm, P.D., Pietari, J., Congeners: A Forensics Analysis. In: *Introduction to Environmental Forensics.*, Academic Press, 2015, pp. 347-393.
- Silva, F. L. do N., Ribeiro do Santos, Jr J.R., Moita Neto, J.M., Silva, R.L.G. do, N.P., Flumignan, D.L., Oliveira, J. E de., Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí., *Química Nova*, Vol. 32, No. 1, 2009, pp. 56-60.
- Silva, T.F., Rodrigues, D.R.F., Coutinho, G.B.F., Soares, M., Almeida, M.S., Sarcinelli, P.N., Mattos, R.C.O.C., Larentis, A.L., Matos, G.G.O., Ototoxicity of hydrocarbons present in gasoline: a literature review., *Rev. CEFAC.*, Vol. 20, No. 1, 2018, pp. 110-121.
- Sinha, S. N., Shivgotra, V.K., Environmental monitoring of adulterated gasoline with kerosene and their assessment at exhaust level., *Journal of Environmental Biology*, Vol. 33, 2012, pp. 729-734.
- Skrobot, V.L., Castro, E.V.R., Pereira, R.C.C., Pasa, V.M.D., Fortes, A.C.P., Use of principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) in gas chromatographic (GC) data in the investigation of gasoline adulteration., *Energy Fuels*, Vol. 21, No. 6, 2007, pp. 3394-3400.
- Songolzadeh, M., Soleimani, M., Behnood, R., A brief review of methyl tert-butyl ether (MTBE) removal from contaminated air and water., *Research Journal Chemistry Environment*, Vol. 17, 2013, pp. 90-97.
- Sun, C., Wang, Z., ¹H NMR application in characterizing the refinery products of gasoline., *Wiley Periodicals, Inc.*, 2017, pp. 1-5, Consultado: 03/06/2019, en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cmr.a.21393>
- Taksande, A., Hariharan, C., Synchronous fluorescence method to check adulteration of petrol and diesel by kerosene., *Spectroscopy Letters*, Vol. 39, No. 4, 2006, pp.

345-356.

- Takeshita, E.V., Rezende, R.V.P., de Souza, S.M.A.G.U. de Souza, A.A.U., Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline., *Fuel*, Vol.87, 2008, pp. 2168-2177.
- Tan, K.M., Barman, I., Dingari, N.C., Singh, G.P., Chia, T.F., Tok, W.L., Toward the Development of Raman Spectroscopy as a Nonperturbative Online Monitoring Tool for Gasoline Adulteration., *Analytical Chemistry*. Vol. 85, 2013, pp. 1846-1851.
- Teng, S. T., Williams, A.D., Detailed Hydrocarbon Analysis of Gasoline by GC-MS (SI-PIONA)., *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 17, 1994, pp. 469-475.
- Von Euler, M., Phama, M.T., Hillefors, M., Börje B., Henriksson, B., Von Euler G., Inhalation of low concentrations of toluene induces persistent effects on a learning retention task, beam-walk performance, and cerebrocortical size in the rat., *Experimental Neurology*, Vol. 163, 2000, pp. 1-8.
- Wang S., Cheng Q., Yuan Y., Wang C., Ma. S. Determination of adulterated gasoline using fluorescence emission-excitation matrices and multivariate calibration., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 210, 2019 pp. 260-265.
- Widemann, L.S.M., d'Avila, L.A., Azevedo, D.A., Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 139-146.
- World Wide Fuel Charter, Fifth Edition, European Automobile Manufacturers Association (ACEA) & Alliance of Automobile Manufacturers, Truck and Engine Manufacturers Association (EMA) & Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA), 2013. Consultado: 21/05/2019, en:
https://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf
- Yang, M., Kim, S.H., Kim, J.C., Shin, T., Moon, C., Toluene induces depression-like behaviors in adult mice., *Toxicological Research*, Vol. 26, 2010, pp. 315-320.
- Yardley-Jones, A., Anderson, D., Parke, D.V., The toxicity of benzene and its metabolism and molecular pathology in human risk assessment., *British Journal of Industrial Medicine*, Vol. 48, 1991, pp. 437-444.
- Zannikou, Y., Karonis, D., Mouzakis, A., Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline., *Fuel*, Vol. 186, 2016, pp. 385-393.

CONFLICTO DE INTERÉS

El autor declara que no existe conflicto de interés.

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

- Dr. Carlos José Boluda. Realizó todo el estudio, análisis y escritura del artículo.