

8

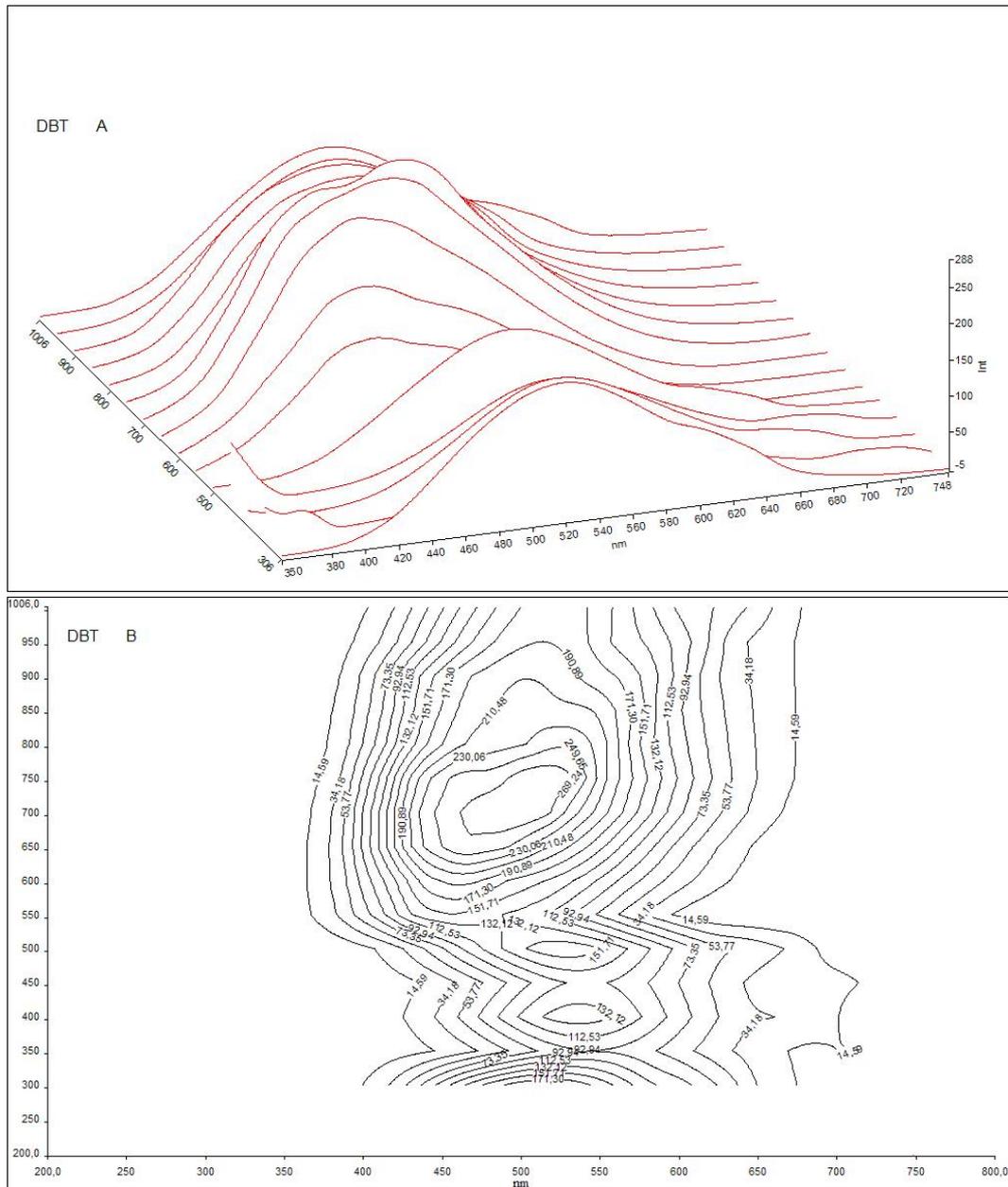
A varredura de fosforescência total como ferramenta para obtenção de impressões digitais

8.1

Impressões digitais dos compostos estudados

A varredura de fosforescência total foi realizada por meio da aquisição de espectros seqüenciais num intervalo fixo de comprimentos de onda (de 200 a 700 nm) com excitações crescentes e em intervalos de 10 nm, totalizando um conjunto de espectros que ao serem plotados formam uma superfície de projeção em 3 dimensões (intensidade e comprimentos de onda de emissão em função do comprimento de onda de excitação) ou um mapa de contorno que podem ser utilizados para identificação da presença de substâncias específicas em amostras complexas. O uso da fosforescência conjuntamente com o efeito externo do átomo pesado é vantajoso, pois adiciona mais uma dimensão de seletividade ao experimento.

Desta forma, as impressões digitais dos CPA nitrogenados e sulfurados foram traçadas (Figura 40 a Figura 46) nas condições experimentais que favorecem e/ou amplificam a fosforescência dos analitos e que foram otimizadas anteriormente.



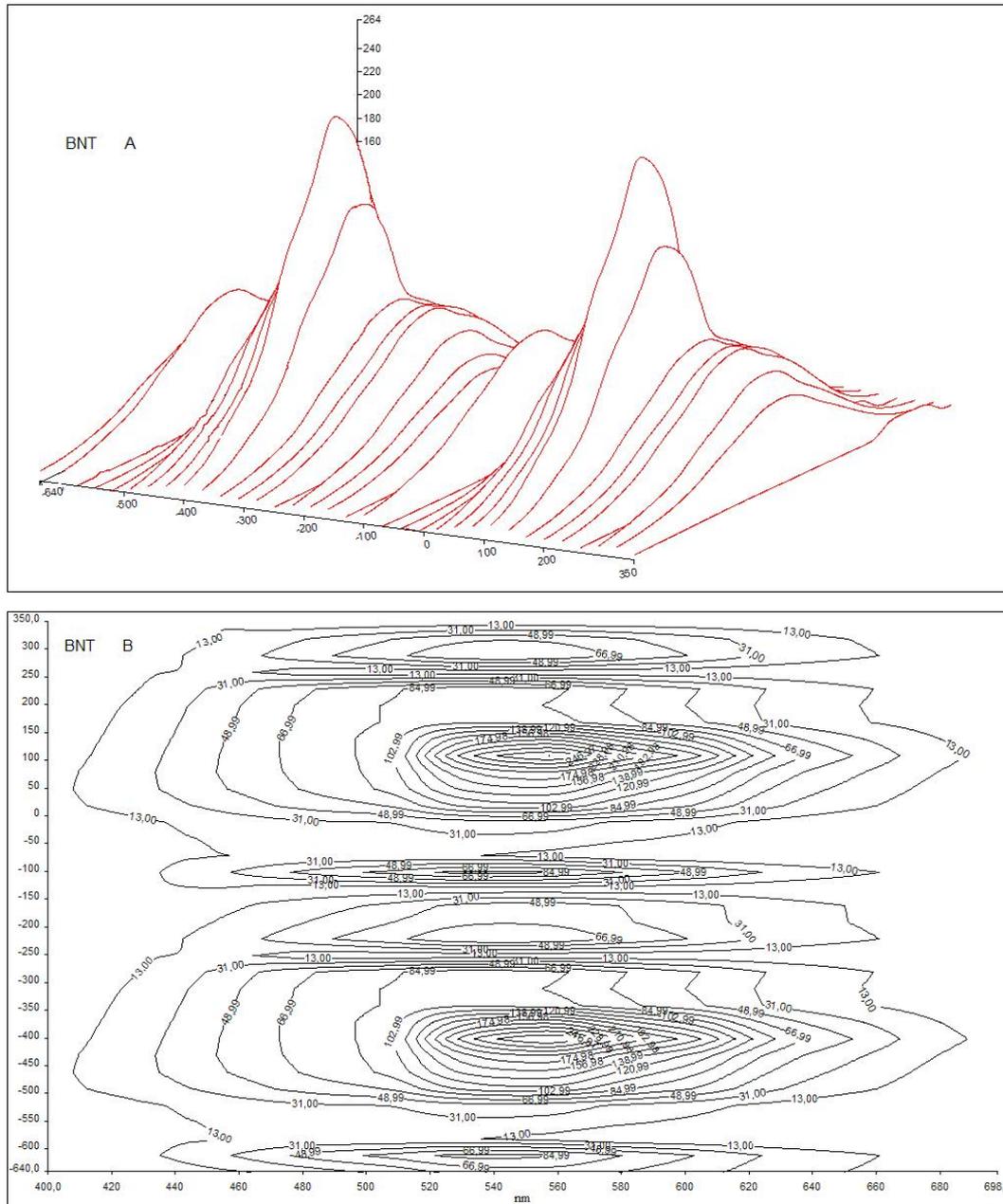
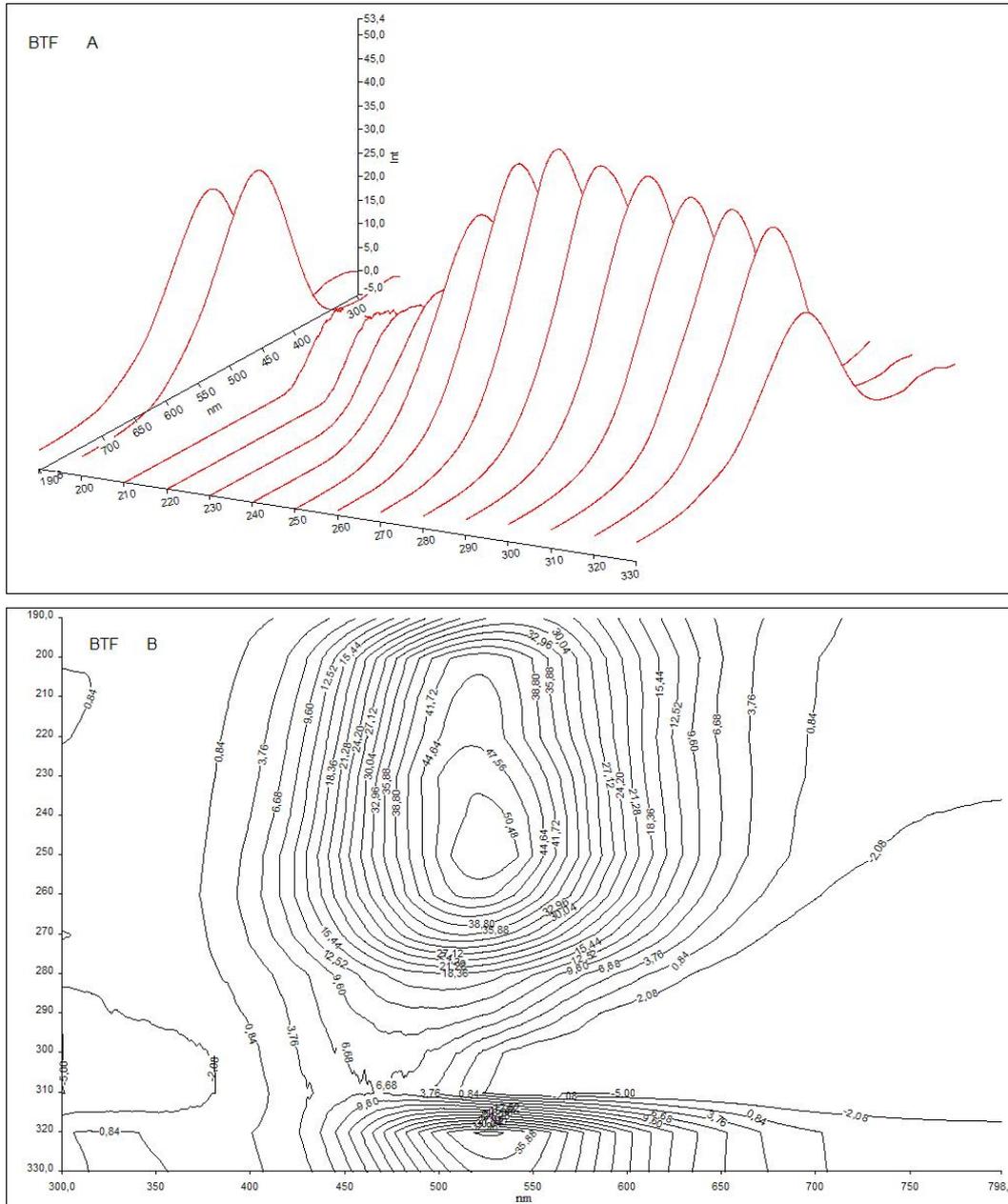


Figura 41: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 58 ng BNT na presença de 333 μg de TINO_3 e 14 μg de SDS (número de contornos = 15).



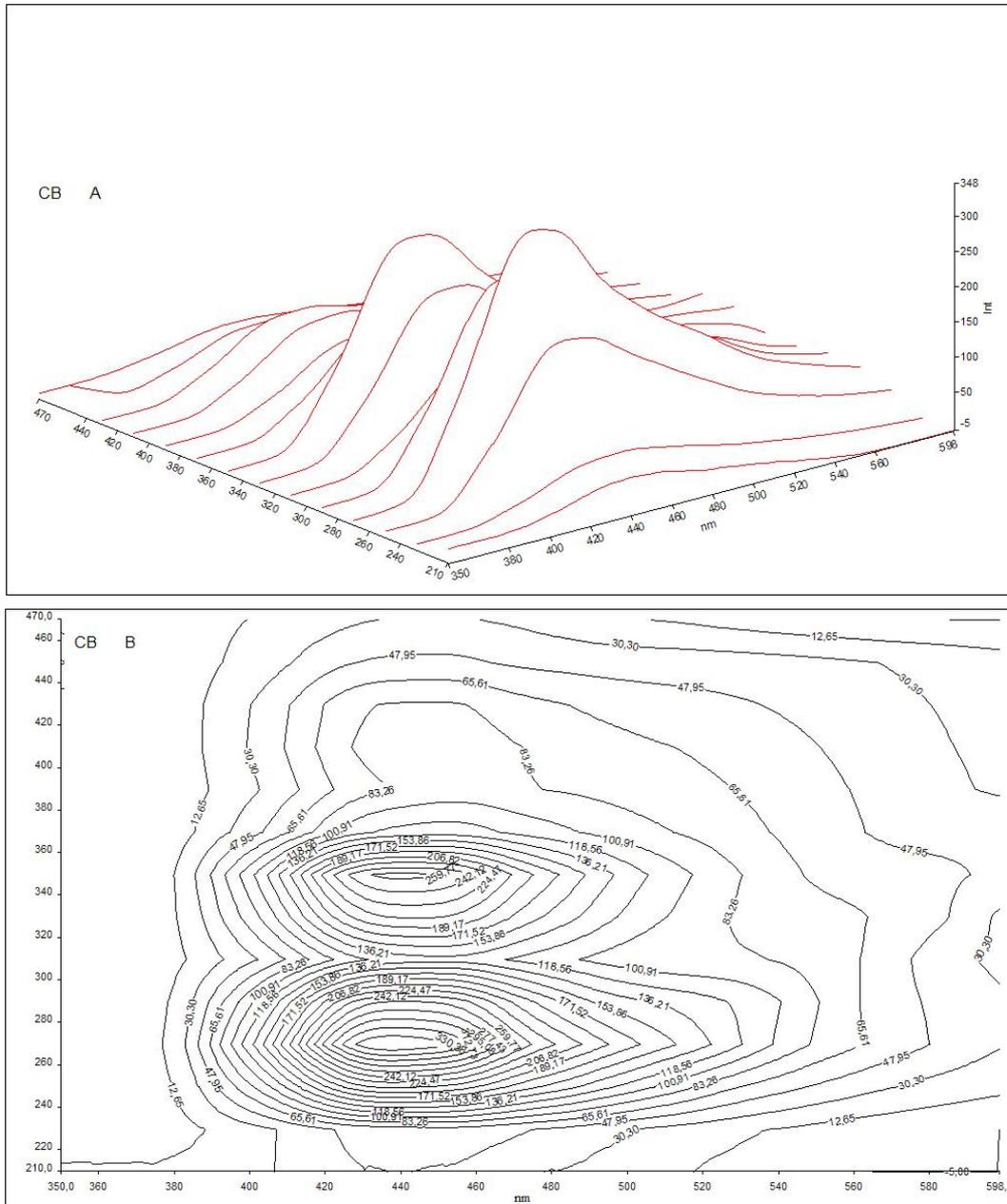


Figura 43: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 42 ng de CB na presença de 829 µg de KI (número de contornos = 15).

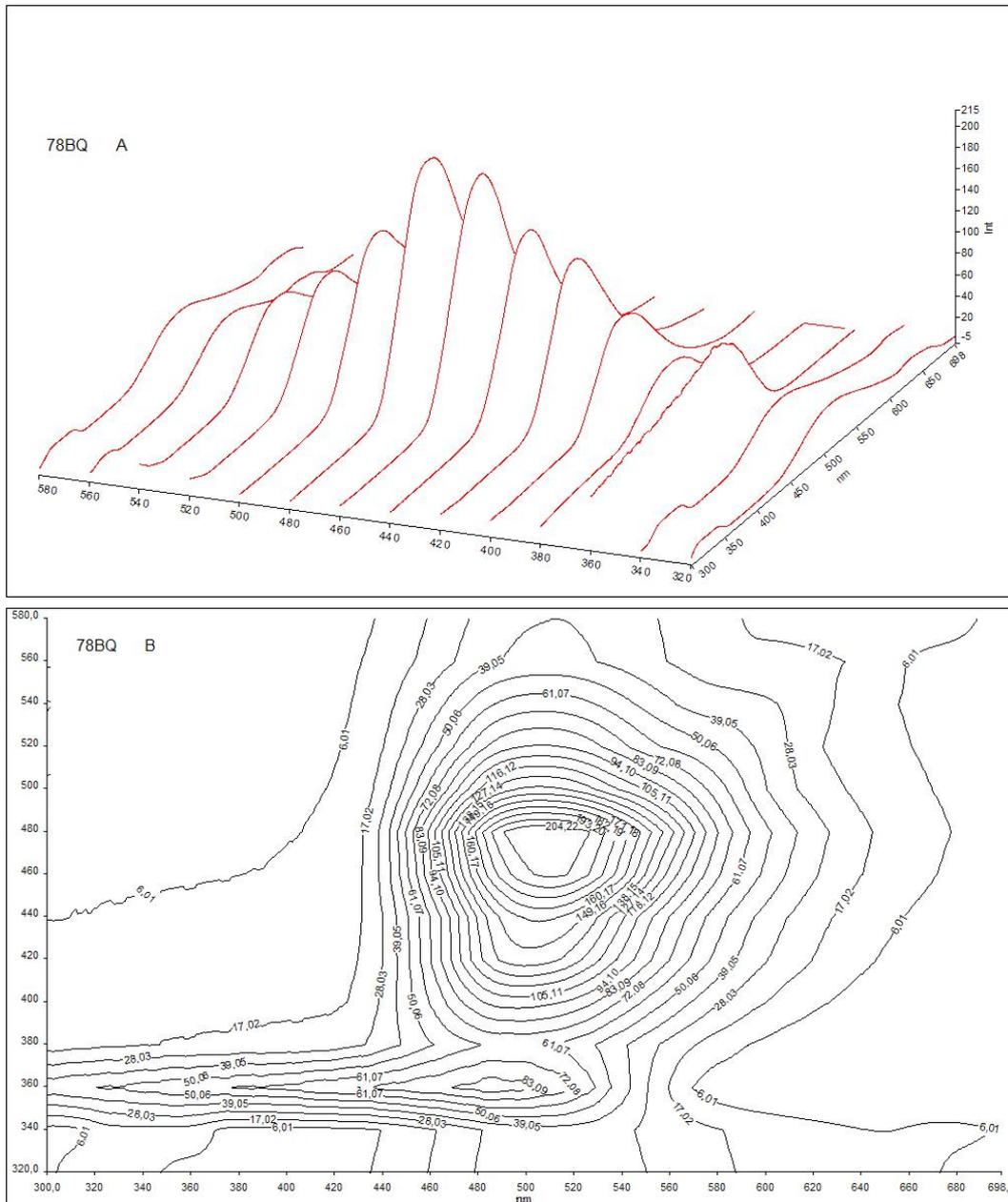
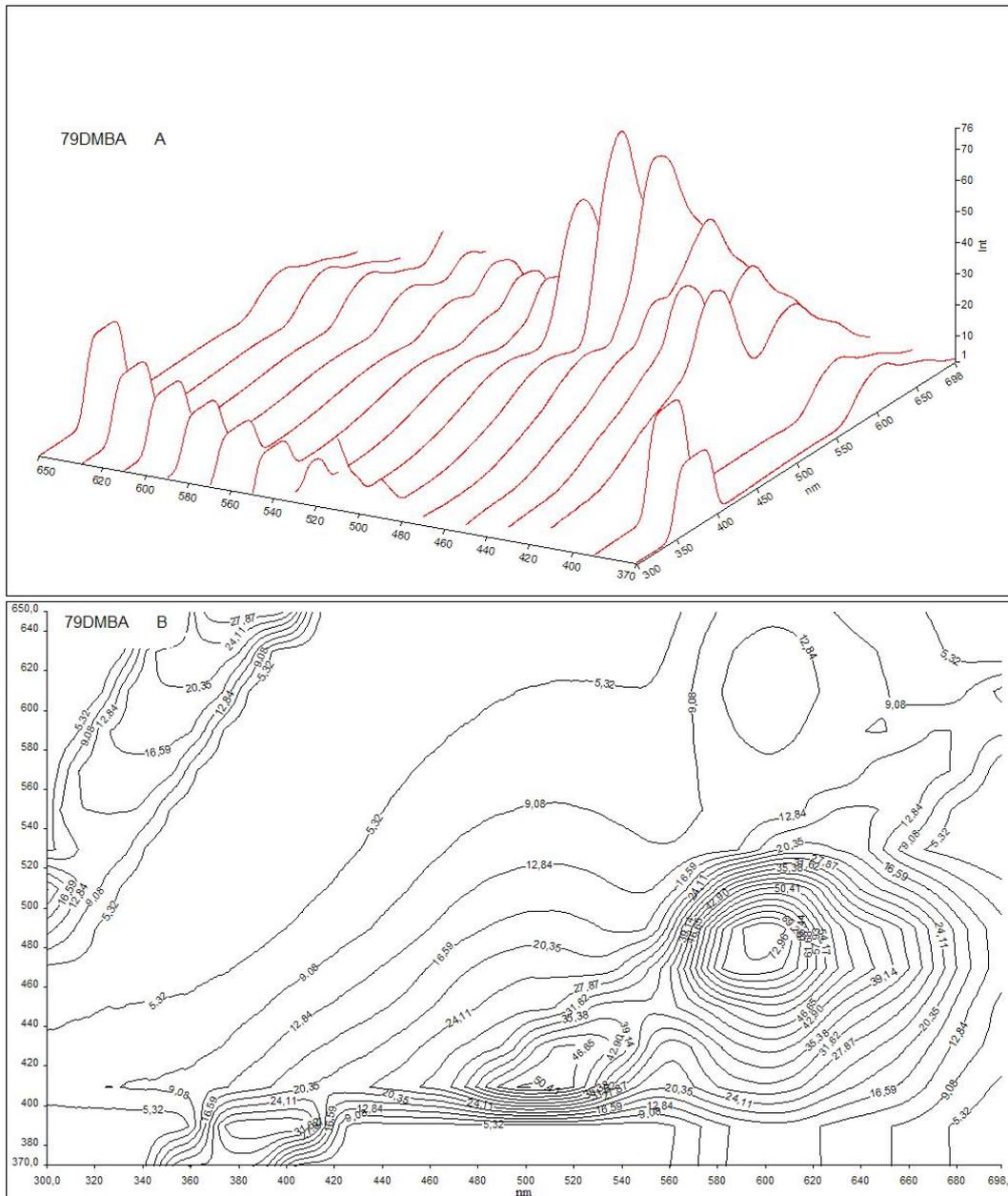


Figura 44: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 45 ng de 78BQ na presença de 850 µg de AgNO_3 (número de contornos = 15).



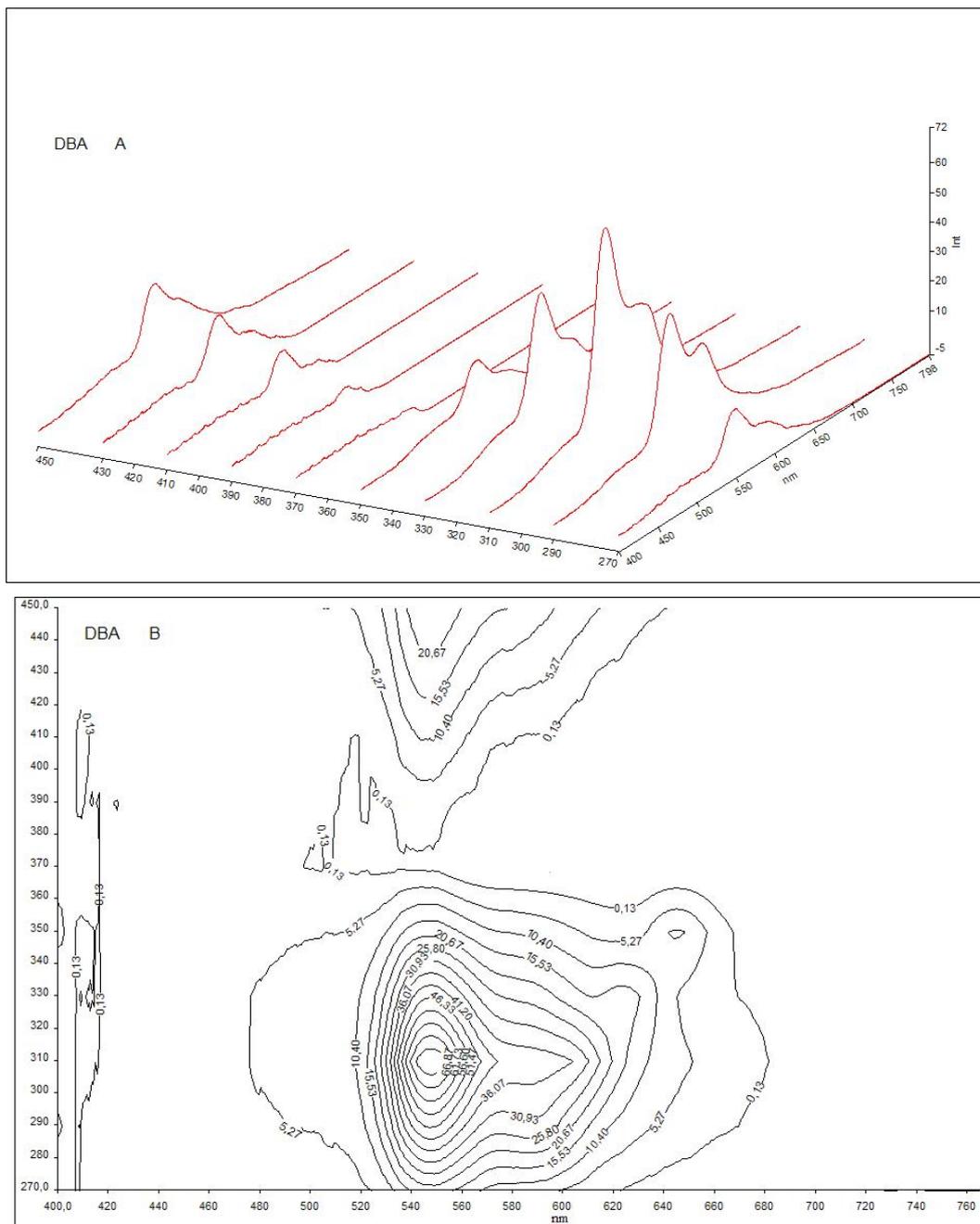


Figura 46: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 45 ng de DBA em meio ácido (etanol/ HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de $850 \mu\text{g}$ de AgNO_3 (número de contornos = 15).

8.2 Impressões digitais de gasolinas

A gasolina é um derivado de petróleo cujo consumo tem aumentado significativamente nos últimos anos. Trata-se de um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos.

A gasolina possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido através da destilação direta do petróleo), nafta craqueada (obtida através da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados ou gasóleos), nafta reformada (obtidas do processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (do processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), entre outras.

São definidos e especificados, atualmente quatro tipos de gasolina para uso em automóveis, embarcações e motos: Tipo A, Tipo A *premium*, Tipo C e tipo C *premium*.

A do Tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. A do Tipo A *premium* é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina tipo A comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina C *premium* disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda. A gasolina do Tipo C é a gasolina comum disponível nos postos revendedores preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final atinge à faixa de 21 a 23 por cento em volume, conforme prevê a legislação atual. Finalmente, a gasolina do Tipo C *premium* é a gasolina elaborada pela adição de 21 a 23% de álcool anidro à gasolina Tipo A *premium* e que foi desenvolvida para atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão.

A interpretação de evidências forenses tem ocupado lugar de destaque nas modernas técnicas investigativas. Limitações nesta área tem tido

significativo impacto quando se trata de desvendar casos de incêndios ou de adulterações criminosas.

A gasolina é o líquido mais comumente utilizado como acelerador de incêndios (SANDERCOCK; Du PASQUIER, 2003). Em situações na qual bombas incendiárias ou dispositivos que usem a gasolina para ignição sejam empregados, não existe recuperação suficiente desta na cena do crime para que uma comparação seja feita com amostras apreendidas com suspeitos ou com outras fontes de combustível. A possibilidade que impressões digitais de gasolina oferecem para diferenciar amostras de gasolina e para distinguir uma amostra da outra permitem que se possam estabelecer relações entre um suspeito e a cena de uma contravenção.

Uma série de estudos (SANDERCOCK; Du PASQUIER, 2003) tem demonstrado que, em alguns casos, amostras de gasolina originárias de diferentes distribuidoras e/ou refinarias podem ser distinguidas umas das outras. Alguns destes estudos relatam diferenças baseadas no conteúdo de chumbo tetraetila que estas gasolinas recebem e mostram boa discriminação entre estas amostras. Entretanto, a adição de chumbo na forma de compostos tetraalquilados à gasolina tem sido banida na grande maioria dos países industrializados devido aos problemas ambientais provocada pela emissão de chumbo, fazendo com que este tipo de abordagem esteja fora de uso. Outros estudos têm levado em conta variações na composição em termos de hidrocarbonetos para diferenciar amostras de gasolina.

O exame de gasolina acabada através da análise de compostos pouco voláteis sugere um novo caminho para a caracterização deste derivado, apesar dos escassos trabalhos com este enfoque. A introdução de diferentes espécies na forma de traços durante o refino e os processos de *blending* que ocorrem na refinaria podem introduzir diferenças detectáveis entre lotes de gasolina acabada. Dois grupos genéricos de compostos orgânicos traço podem ser considerados pelo seu potencial na identificação de variações de lotes de gasolina: compostos polares, HPA e CPA. Também devido à baixa volatilidade desses compostos, estes podem ser utilizados para comparações com amostras de gasolina evaporadas (SANDERCOCK; Du PASQUIER, 2003).

Uma série de artigos tem reportado que C₀-C₄-alquilfenóis estão presentes em concentrações variáveis no óleo cru. Estes compostos têm sido utilizados como marcadores para caracterização de derramamento de óleos em ambientes aquáticos devido a solubilidade dos compostos fenólicos em água (BENNETT; FOWLER; LARTER, 1996).

O interesse em detectar compostos polares como fenóis e aminas em gasolina surgiu na década de 80, o que fez com que um número significativo de artigos fosse publicado sobre este tópico. Compostos polares estão presentes na gasolina em relativa baixa concentração e, por isso, se faz necessário empregar métodos de separação para extração destes compostos da complexa mistura que constitui a matriz de interesse, utilizando-se normalmente, métodos cromatográficos. Extração líquido-líquido e extração em fase sólida em um adsorvente como alumina ou sílica gel tem sido utilizadas para recuperar estes compostos da gasolina. A diferença entre estes dois adsorventes é a preferência da alumina por adsorver compostos ácidos como os fenólicos, enquanto a sílica adsorve preferencialmente compostos básicos como as aminas alifáticas (SANDERCOCK; Du PASQUIER, 2003).

MACH (1977) reportou o uso de GC-MS para determinar HPA em várias amostras de gasolina evaporadas e queimadas. O autor concluiu que HPA específicos eram os únicos tipos de produtos de petróleo que poderiam servir como ponto de comparação para determinar a presença ou a ausência de gasolina em ruínas de incêndios. Posteriormente, HENNIG (1982) examinou três amostras de gasolina com o objetivo de diferenciar as refinarias que as processaram e concluiu que a quantidade de compostos de alto ponto de ebulição presente nas amostras era dependente da refinaria que produziu a gasolina. Em trabalho similar, THATCHER (1982) concordou com os resultados de HENNIG. O autor testou gasolinas do tipo comum e do tipo *premium* e demonstrou que a quantidade de certos HPA estava relacionada com a refinaria que havia produzido as gasolinas testadas. THATCHER mostrou que, particularmente, quantidades relativas de naftaleno, 1,2-dimetilnaftaleno e fenantreno poderiam ser usadas para distinguir todas as seis amostras de gasolina testadas.

A vantagem da análise de compostos de alto ponto de ebulição, como os HPA, reside no fato de que estes compostos permanecem na amostra remanescente após volatilização, o que permite a comparação entre amostras de gasolinas que tenham sofrido acentuada taxa de evaporação.

O uso de HPA para identificar a fonte de derramamentos de petróleos foi descrita por WANG e FINGAS (1995) e foi objeto de uma revisão publicada pelos mesmos autores (WANG; FINGAS, 1999). HPA alquilados de alto peso molecular mostraram-se eficientes para a obtenção de impressões digitais devido a sua persistência no ambiente depois de ocorrida a contaminação por derramamento. Os HPA tipicamente investigados em derramamentos de óleo no

ambiente são o naftaleno, fenantreno, criseno, dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados (WANG; FINGAS, 1995). Estes mesmos autores mostraram, ainda, que diferentes petróleos possuíam diferentes distribuições de HPA e de seus homólogos alquilados, incluindo compostos aromáticos sulfurados, tais como o metildibenzotiofeno. CPA sulfurados tem recebido especial atenção na comparação de amostras de petróleo devido a grande variação que os óleos não refinados apresentam com relação a estes compostos (WANG; FINGAS, 1995; WANG; FINGAS, 1999).

O processo de refino de petróleo para obtenção de gasolina não somente remove certos produtos tais como os organo-sulfurados, mas também remove a maioria dos compostos de alto peso molecular, o que reduz significativamente a concentração de HPA de dois e de três anéis (tais como alquilnaftalenos e alquilfenantrenos) e elimina completamente os HPA de quatro anéis (criseno, por exemplo). Assim, é de se esperar que o refino remova a maior parte dos compostos que podem fornecer informação química capaz de ser usada na diferenciação das amostras de óleo. Entretanto, derivados de petróleo como a gasolina podem conter traços de HPA com dois ou três anéis (SANDERCOCK; Du PASQUIER, 2003).

Desta forma, em virtude do grande número de alternativas que os estudos anteriores baseados nas características fosforescentes dos compostos sulfurados e nitrogenados forneceram, objetivou-se empregar a SS RTP como ferramenta para a obtenção de impressões digitais de gasolinas do Tipo C. Neste caso, utilizaram-se os compostos de interesse deste trabalho como marcadores fosforescentes capazes de gerarem um banco de dados para comparações futuras. Adicionalmente, gasolinas adulteradas no laboratório também foram investigadas, mostrando o grande potencial discriminatório da fosforimetria em substrato sólido na temperatura ambiente.

Inicialmente, realizaram-se estudos com o intuito de se identificar sinais fosforescentes característicos das substâncias de interesse em uma amostra de gasolina tipo C. Em primeiro lugar, um espectro de varredura de fosforescência total foi feito utilizando 5 μ L de gasolina depositados em substrato de celulose. Nenhum sal de átomo pesado, modificador de superfície ou ajuste de pH foi usado neste experimento. A Figura 47 mostra esse espectro que pode ser separado em uma região onde ocorre o espalhamento da radiação de excitação (e que não é de interesse por ser bastante poluída em termos de sinal) e uma região de interesse (região de “impressão digital”) que ocorre entre 200-260/300-500 nm. Nesta região aparecem as bandas características das substâncias

poliaromáticas estudadas. É possível observar que mesmo na ausência de íons de átomos pesados, existe um sinal fosforescente proveniente de componentes da gasolina.

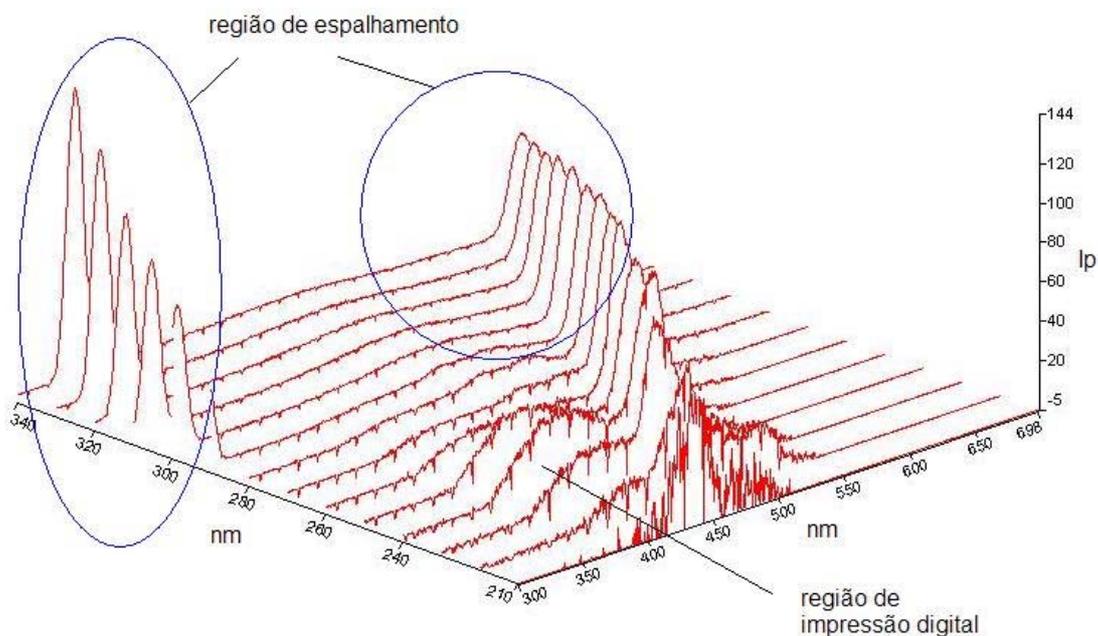


Figura 47: Espectro de fosforescência total da gasolina tipo C.

Amostras de gasolina foram então colocadas em papéis previamente tratados com os sais de átomos pesados específicos para a fosforescência de cada um dos sete analitos. SDS também foi usado quando necessário para a maximização do sinal do analito de interesse. Amostras de gasolina enriquecidas com os analitos foram também investigadas com o intuito de se verificar possíveis similaridades nos sinais observados e com isso identificar a presença dos analitos na gasolina. As Figuras 48 a 54 mostram, comparativamente a região de impressão digital de varreduras das gasolinas do tipo C e de gasolinas do tipo C enriquecida com os analitos.

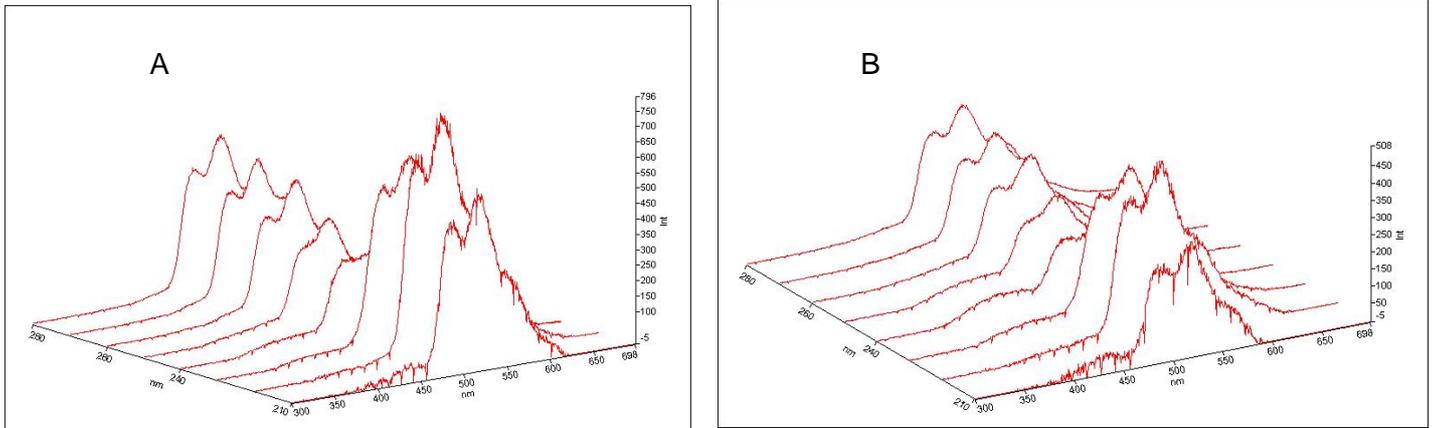


Figura 48: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com DBT na presença de 67 μg de TINO_3 e 100 μg de SDS.

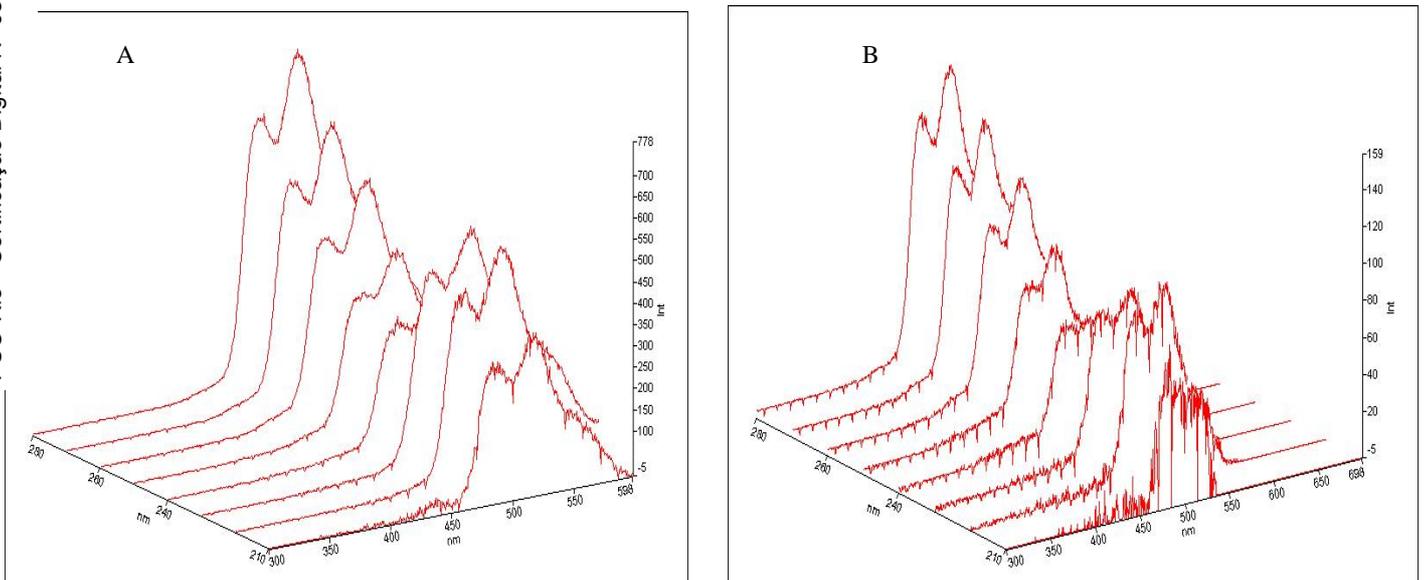


Figura 49: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com BNT na presença de 333 μg de TINO_3 e de 14 μg de SDS.

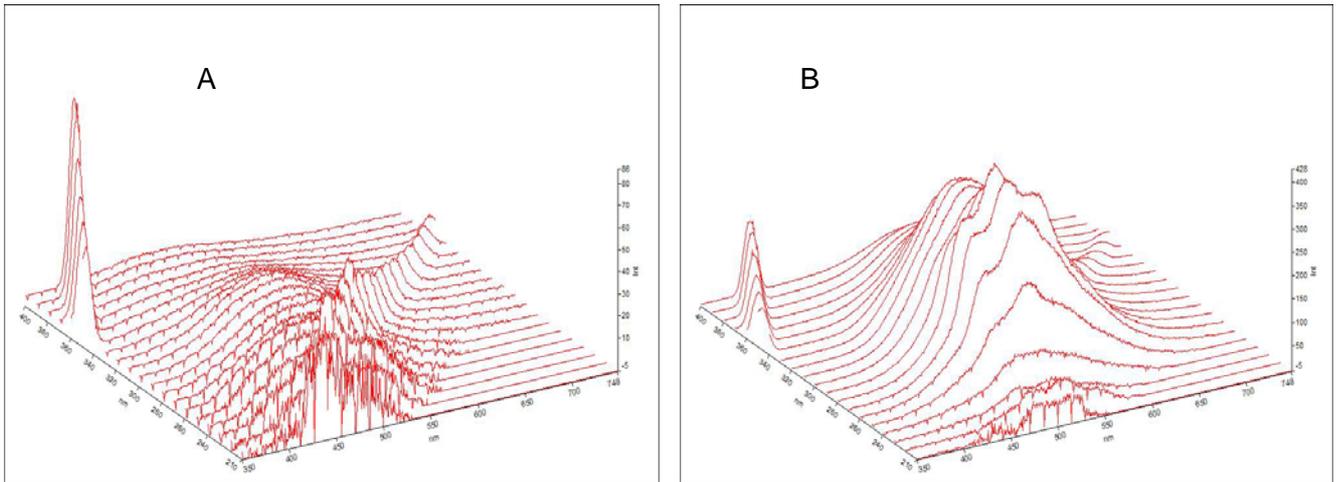


Figura 50: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com BTF na presença de 414 μg de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e de 29 μg de SDS.

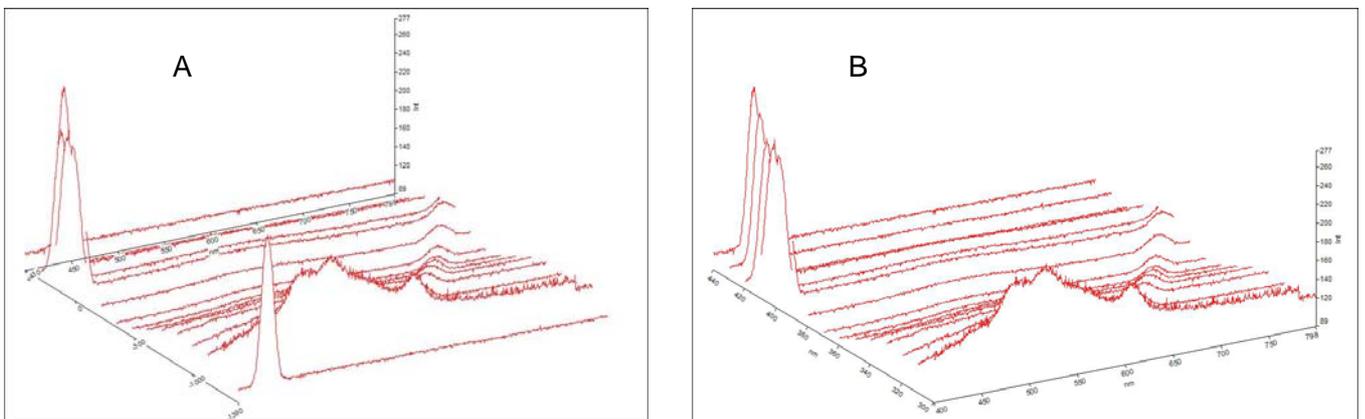


Figura 51: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com CB na presença de 829 μg de KI.

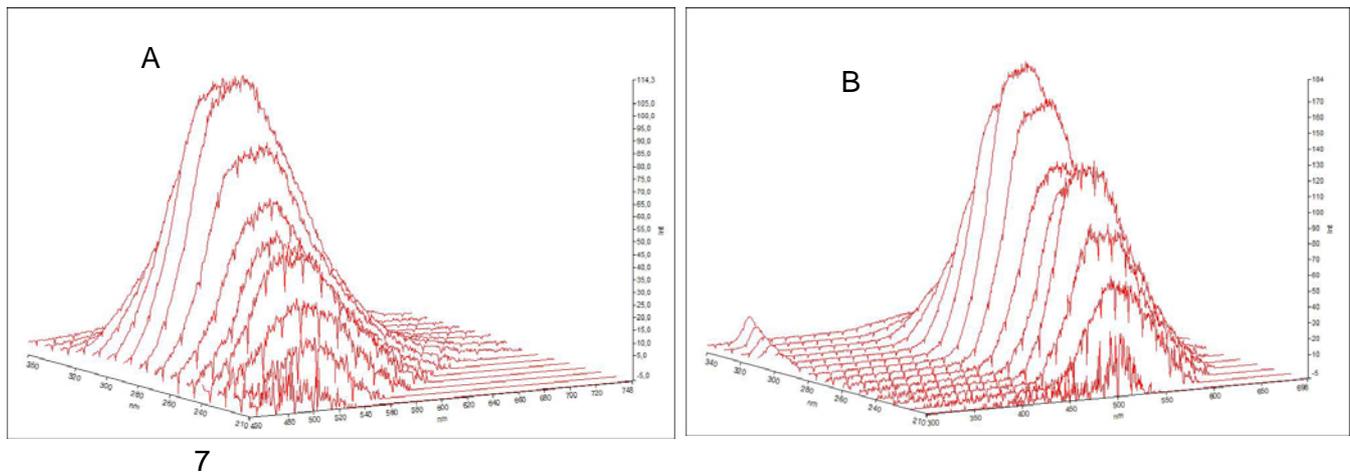


Figura 52: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com a 78BQ na presença de 850 µg de AgNO_3 .

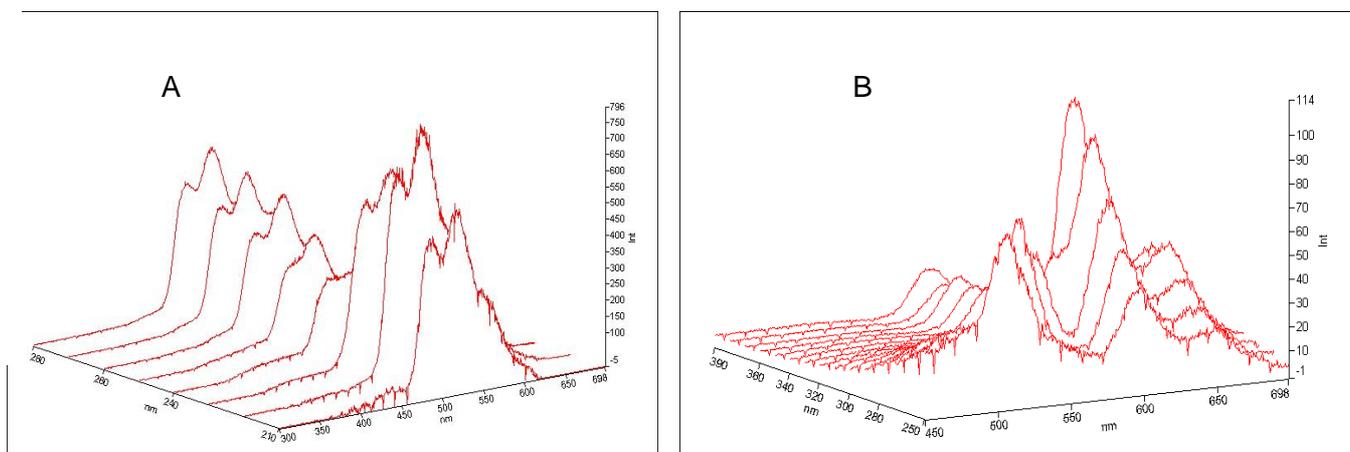


Figura 53: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com 79DMBA na presença de 133 µg de TiNO_3 após tratamento com UV.

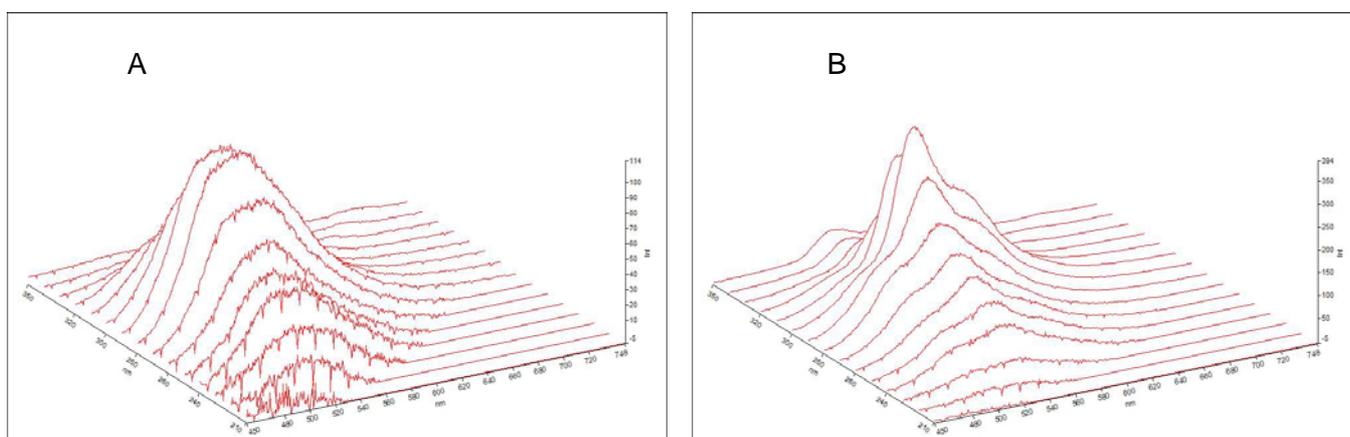


Figura 54: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com DBA em meio ácido na presença de 133 μg de AgNO_3

Os experimentos de varredura total indicaram a provável presença da maioria destes CPA nitrogenados e sulfurados na gasolina do tipo C, devido à similaridade dos espectros em 3D da gasolina original e da gasolina enriquecida. Apenas o BTF foi exceção à regra, mostrando acentuadas diferenças nos perfis dos espectros 3D das duas amostras, o que indica a ausência de BTF (em quantidade mensurável pela técnica) na gasolina. No caso da 79DMBA, as similaridades dos espectros não são tão óbvias, porém utilizando uma amplificação (espectro B) pode-se verificar o perfil de duas bandas, muito embora esta não seja exatamente igual ao observado na gasolina sem enriquecimento (espectro A). É importante salientar que devido à composição complexa da gasolina, não se descarta a possibilidade de que outras substâncias presentes na amostra possam emitir sinal fosforescente similares aos observados. No entanto, nossos estudos demonstraram que características fosforescentes muito diferentes são observados para substâncias muito semelhantes (por exemplo podemos destacar os pares DBA/79DMBA e o BNT/DBT), implicando na alta probabilidade de que os sinais característicos observados na gasolina sejam dos analitos em questão.

Esses resultados são bastante encorajadores, mostrando a potencialidade do uso da fosforimetria na análise de uma amostra complexa como a gasolina.

Naturalmente, uma série de outros estudos nesse sentido devem ser realizados para avaliar a viabilidade dessa aplicação.

Com o objetivo de se testar a capacidade discriminatória do efeito externo do íon de átomo pesado, aliado a fosforimetria de varredura total, amostras de gasolinas do Tipo C procedentes de três diferentes bandeiras tiveram a fosforescência induzida e monitorada nas condições experimentais otimizadas individualmente para cada um dos sete analitos de interesse deste trabalho.

Como pode ser verificado na Tabela 22, a varredura de fosforescência total é uma poderosa ferramenta analítica. Apesar dos espectros apresentarem diferenças muito sutis, pode-se inferir que estudos mais detalhados sejam capazes de discriminar amostras de diferentes origens. Cabe, portanto, explorar as pequenas variações que os produtos apresentam na composição e as diferentes alternativas propostas na etapa inicial deste trabalho.

Tabela 22: Mapa de Contorno de gasolinas Tipo C em diferentes condições experimentais (número de contornos=15).

| Condição experimental | Gasolina X1 | Gasolina X2 | Gasolina X3 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $Pb(NO_3)_2/SDS$ | | | |
| $TiNO_3/SDS$ | | | |
| $AgNO_3$ | | | |
| KI | | | |
| $AgNO_3$ Meio ácido | | | |

Em um trabalho bastante recente, TAKESHITA (2006) realizou um estudo da influência dos solventes álcool etílico anidro, aguarrás, alquilbenzeno AB9 e diesel sobre os parâmetros físico químicos da gasolina, segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo (Portaria ANP 309), visando identificar adulterações neste tipo de produto. A autora testou as curvas de destilação, massa específica, pressão de vapor, octanagem e teor de hidrocarbonetos. De um modo geral, os limites estabelecidos para as curvas de destilação, octanagem, pressão de vapor, benzeno, aromáticos e olefinicos são elevados para permitir a identificação da adulteração da gasolina com pequenas quantidades de solventes, principalmente se a gasolina original for leve e de boa qualidade. Os solventes testados afetaram a curva de destilação da gasolina de maneira diferenciada uns dos outros, principalmente quanto à formação de misturas azeotrópicas de etanol e hidrocarbonetos. A autora verificou ainda ser significativa a influência da formação da mistura azeotrópica sobre a temperatura dos volumes destilados da gasolina. Este fenômeno mostrou-se promissor para o controle e identificação de adulterações. Os limites de temperatura da curva de destilação dados pelas especificações da ANP mostraram-se ineficazes na identificação de adulterações com pequenas adições dos solventes etanol, aguarrás e AB9, sendo que, o menor valor de adição detectado por este método foi a adição de 30% de aguarrás, ou AB9 pela superação da temperatura máxima de 80°C dos 50 % de volume destilado. A adição de diesel afetou de modo significativo apenas o ponto de fulgor da gasolina, ultrapassando o limite de 220°C para uma adição de apenas 2% v/v.

Como já mencionado, as interações entre as moléculas do(s) solvente(s) com as moléculas do soluto têm caráter fortemente eletrostático (SCHULMAN, 1977) e, como normalmente, são as diferenças entre as energias de estabilização do estado fundamental e do estado excitado que definem quais os processos (radiativos ou não-radiativos) são dominantes na desativação do estado excitado, conclui-se que o favorecimento dos processos de desativação radiativa é consequência da estabilização do soluto com o estado excitado mais polar, na presença de solventes mais polares. Assim, de acordo com SCHULMAN (1977), o meio em que se encontra uma molécula potencialmente fosforescente, tem um grande efeito na presença de sinal fosforescente.

Valendo-se destes efeitos e, sabendo-se que as adulterações de gasolina podem se dar por adição de querosene comercial ou óleo diesel, entre outros, este trabalho investigou o efeito destes na fosforescência emitida por gasolinas do Tipo C.

Gasolinas adulteradas no laboratório foram comparadas com a respectiva amostra comercial através da medição da fosforescência total na presença de SDS e TINO_3 condição que se mostrou bastante eficiente nos estudos anteriores.

As amostras de gasolina, óleo diesel e de querosene não apresentaram fosforescência natural. Da mesma forma, não se verificou emissão fosforescente nas gasolinas adulteradas com 5 e 30% de óleo diesel e com 5 e 30% de querosene.

Na presença do sal de átomo pesado, entretanto, um sinal bastante intenso foi verificado, mostrando que houve indução de fosforescência. Não houve mudança significativa nos perfis dos espectros quando se variou o tipo e a quantidade do solvente na gasolina. Entretanto, percebe-se claramente que o perfil da gasolina livre de adulteração é bastante diferente daquela amostra que foi adulterada, indicando o grande potencial da técnica para a caracterização de alterações criminosas em gasolinas.

A Figura 55 e a Figura 56 mostram os resultados desse estudo.

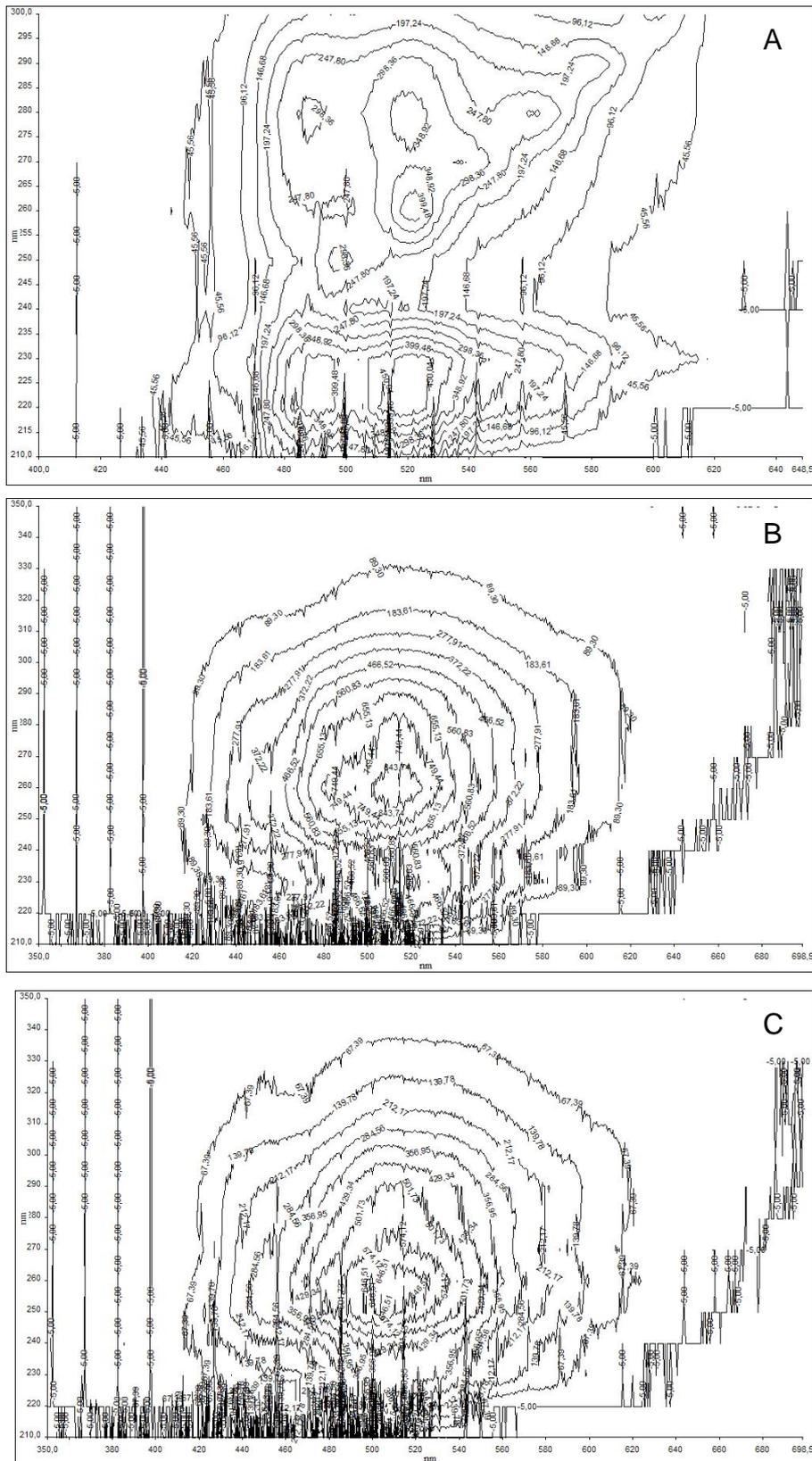


Figura 55: Mapa de Contorno da gasolina (A), da gasolina adulterada com 5% de óleo diesel e (C) da gasolina adulterada com 30% de óleo diesel. Condições experimentais: 133 μg de TiNO_3 e 100 μg de SDS (número de contornos = 15).

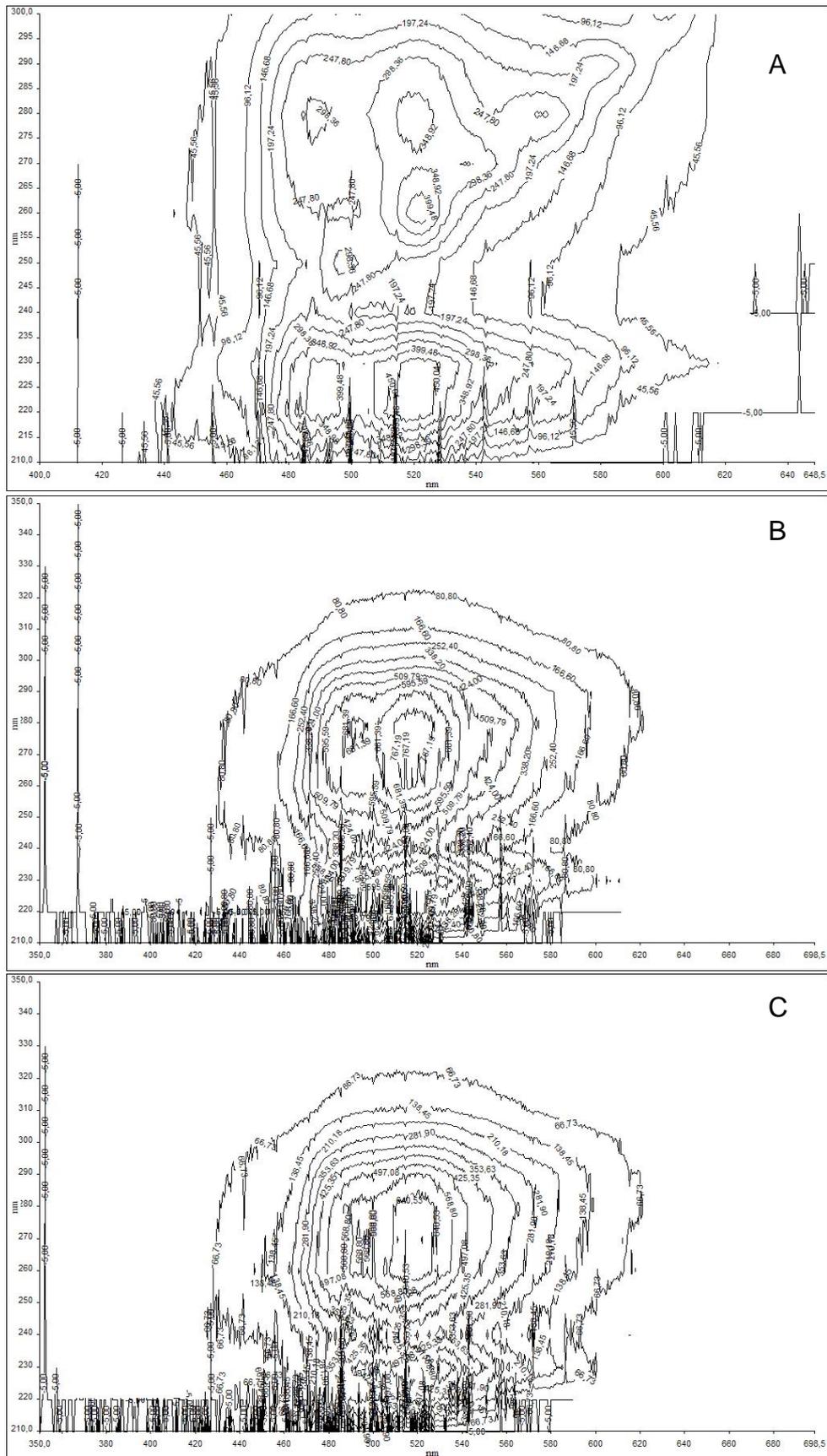


Figura 56: Mapa de Contorno da gasolina (A), da gasolina adulterada com 5% de querosene e (C) da gasolina adulterada com 30% de querosene. Condições experimentais: 133 μg de TiNO_3 e 100 μg de SDS (número de contornos = 15).