

3 Revisão Bibliográfica

Durand (22) et al., desenvolveram um método automático para determinação dos componentes da gasolina por cromatografia gasosa. A separação dos componentes da gasolina foi realizada utilizando-se uma coluna capilar de squalene e uma coluna capilar OV-1. As condições analíticas foram otimizadas e todos os picos foram identificados. Para identificação automática dos picos foi utilizado o índice de temperatura programado (I_{PT}). Estes índices foram reproduzidos pelas duas colunas para as mesmas amostras de gasolinas comerciais com as mesmas condições analíticas. A aplicação deste método foi utilizada para a determinação automática do RON (Research Octane Number) e os resultados comparados com os resultados do método padrão ASTM (D2699) para gasolinas obtidas pelo processo de reforma. A repetibilidade do método mostrou uma variação em torno de 0,1-0,2 unidades do RON. Para valores de RON entre 90-110 obteve-se uma variação de 0,3 unidades do RON. Comparando os valores dos dois métodos obteve-se uma variação de uma unidade do valor do RON.

Algumas dificuldades foram encontradas durante o desenvolvimento do método, tais como:

- O cromatograma é complexo, pois apresenta mais de 200 picos.
- A diferença do tempo de retenção (t_R) entre dois picos é muito pequena (menor do que 5 s).
- Com temperatura programada, a reprodutibilidade dos tempos de retenção não é facilmente obtida em diferentes colunas de mesma especificação.

A variação do índice de retenção com a temperatura é diferente para todos os grupos de hidrocarbonetos, principalmente para aromáticos, naftênicos e alcanos altamente ramificados. Este efeito possibilita um ajuste nos parâmetros da coluna para otimizar a separação dos componentes. A escolha de um programa de temperatura produz um número mínimo de componentes eluídos simultaneamente em diferentes grupos de hidrocarbonetos realizando a separação de um maior número de compostos os quais não são facilmente resolvidos especialmente aromáticos derivados de metil alcanos.

Cooper (23), através do uso de modelos de multivariáveis na aplicação de espectroscopia Raman em controle de processos, verificou que para a predição do número de octano de gasolinas é mais usado o modelo de análise de regressão parcial dos mínimos quadrados (PLS).

Apesar de um número excessivo de componentes na gasolina, Cooper (23) explica que um espectro Raman pode revelar algumas características químicas do combustível conforme é mostrado na figura-25, onde são apresentados os espectros de três amostras de gasolinas.

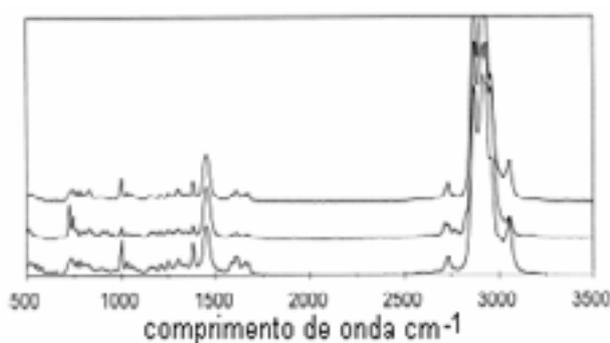


Figura 25 – Espectro Raman de três gasolinas diferentes.

A presença de aromáticos está representada por intensidades no espectro acima de 3000 cm^{-1} (estiramento de C–H fenílico), entre $1570\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de C–H fenílico), e em torno de 1000 cm^{-1} (respiração do anel). As olefinas são mais bem representadas por intensidades entre $1630\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$. Os alcanos em geral apresentam uma banda forte entre $1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, a qual é proporcional ao número de grupos metila presentes. Alcanos fortemente ramificados (isoparafinas) geralmente apresentam bandas intensas na região próxima a $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ devido a átomos terciários e quaternários internos, ou melhor dizendo, devido a número alto de átomos de carbonos(n).

Os espectros Raman usados por Cooper (23) das 208 amostras foram obtidos utilizando um Espectrômetro Nicolet 950 FT-Raman, com o seguinte ajuste:

- laser incidente: 356 – 380 (mW)
- nº de scans: 200
- tempo (s): 110
- resolução (cm^{-1}): 8
- apodização: Happ-Genzel

Hansens (29), no estudo de determinação de MTBE em gasolinas, obteve o espectro padrão de MTBE, utilizando uma amostra de 0,2 mL de MTBE (>99,9 % por vol.) introduzindo-a num espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR 1760X*, obtendo o espectro infravermelho (figura 26-a) por transformada de Fourier com 4 scans e 4 cm^{-1} de resolução, com uma célula de 0,0125 mm com janela de KBr. O espectro Raman (figura 26-b) foi obtido com o uso de um segundo monocromador a linha 514,53 nm_{Ar} do laser de argônio como fonte de excitação.

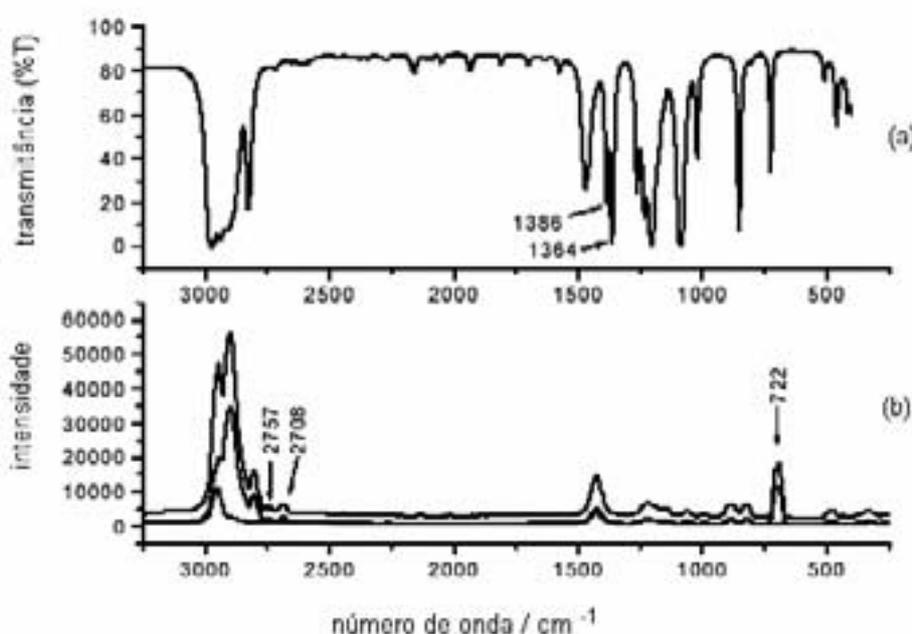


Figura 26 – Espectros infra-vermelho e Raman da amostra de MTBE.

O espectro de infravermelho (IV) mostra uma deformação simétrica (ombro) de CH_3 em $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser separada em duas bandas de compostos tert-butila, uma em $\sim 1391\text{-}1381 \text{ cm}^{-1}$ e outra $\sim 1368\text{-}1366 \text{ cm}^{-1}$, sendo o de menor número de onda mais intenso. Essas bandas estão marcadas com setas no espectro IV (a) na figura 26. Os dois espectros Raman sobrepostos mostram também estas duas bandas, mas de forma relativamente pouco intensa $\sim 2757 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2708 \text{ cm}^{-1}$. A banda em $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$ é devida ao estiramento simétrico de C–C envolvendo carbono terciário, que pode ser utilizada na pesquisa para identificar MTBE em espectroscopia Raman para gasolinas.

Durante a primavera e o verão de 1998, Hansens (29) coletou e analisou gasolinas de vários postos de gasolina do norte da Nova Zelândia. Foram obtidos espectros Raman primeiro com excitação de luz visível (laser linear com 514,53 nm_{Ar} de Ar-ion). Todas as amostras de gasolinas apresentaram fluorescência resultando em um aumento no ruído de fundo do espectro Raman.

Um exemplo de fluorescência no espectro Raman da gasolina pode ser observado na figura-27. Hansens (29) tentou, para corrigir esta fluorescência, manipular os dados por meios matemáticos (polinômios de primeira, segunda e terceira ordem foram introduzidos para fazer uma atenuação de ruído (*smooth background*) da curva que pode ser subtraída do espectro). Através desta correção o espectro pode ser remarcado resultando em outro de melhor qualidade. Com isto não foi possível detectar as bandas em ~2757 cm⁻¹ e 2708 cm⁻¹, mas a banda próxima a ~722 cm⁻¹ pode ser observada.

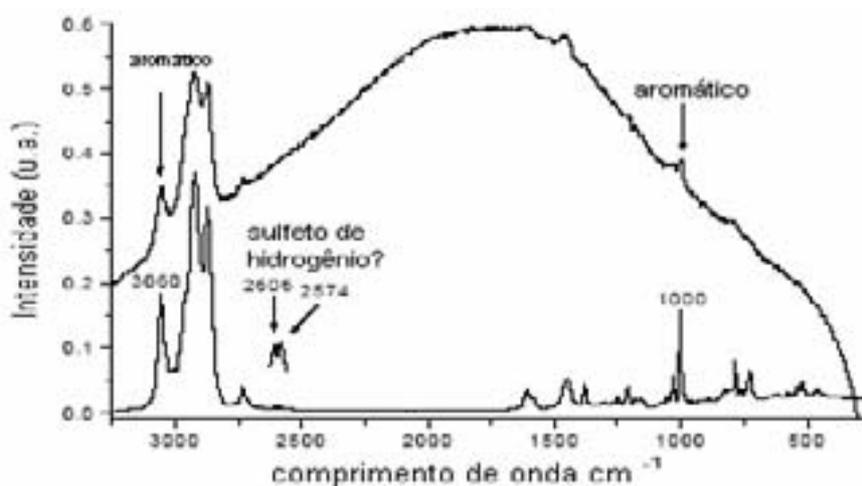


Figura 27 – Espectro Raman amostra de gasolina do período de 1998.

Aromáticos foram detectados em ambos espectros em ~3060 cm⁻¹ e ~1000 cm⁻¹, conforme indicação por setas nos espectros.

Hansens (29), então, propôs um estudo para determinação de aromáticos em gasolina através do método de proporção da área. Para tal foi diluído benzeno em heptano, utilizando-se várias concentrações diferentes conhecidas que variaram entre 0,5 – 20% por volume. Os reagentes químicos utilizados foram benzeno da *Merck (1782)* e heptano (>99,5% por volume. *Fisher*). Os espectros FT-Raman dos reagentes puros foram obtidos conforme mostra a figura 28.

As bandas escolhidas para estudo por Hansens (29) foram as que estão indicadas no espectro acima, por serem facilmente identificadas. Para o benzeno, as bandas escolhidas foram $\sim 3063\text{ cm}^{-1}$ (estiramento simétrico de C–H) e $\sim 993\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C–C). Para o heptano, as bandas escolhidas foram $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ (variação angular $\delta\text{C–H}$) e $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ($-(\text{CH}_2)_5-$) em fase *twist* (oscilação alternada). Hansens (29), também, incluiu a banda $\sim 2875\text{ cm}^{-1}$ para o heptano, apesar de aparecerem muitas bandas sobrepostas com este comprimento de onda, para obter experiência com os programas *Microcal Origin version 6* e *The Peak Fitting Module version 6* (Microcal Software Inc., 1999).

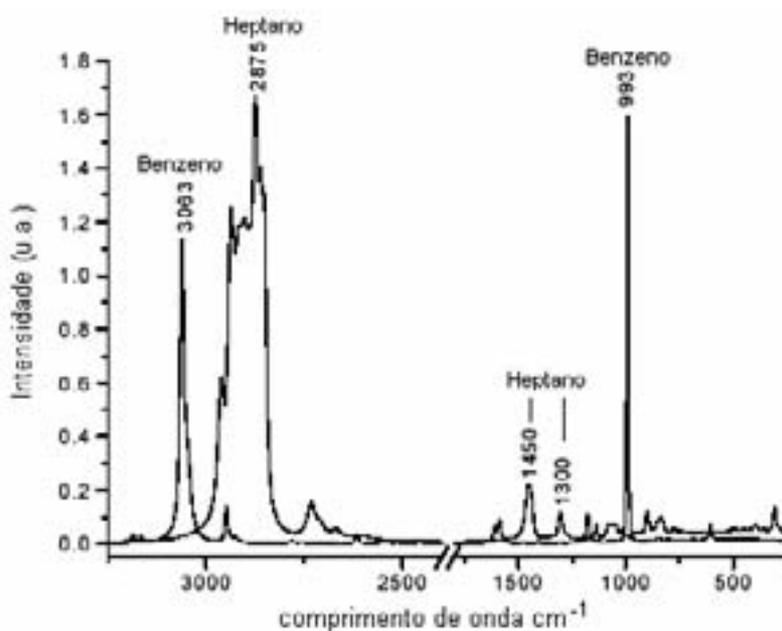


Figura 28 – Espectro FT-Raman do Benzeno e Heptano puros. As bandas características de cada composto estão indicadas no espectro acima.

Hansens (29) obteve espectros FT-Raman de todas as misturas benzeno/heptano, como mostra a figura 29.

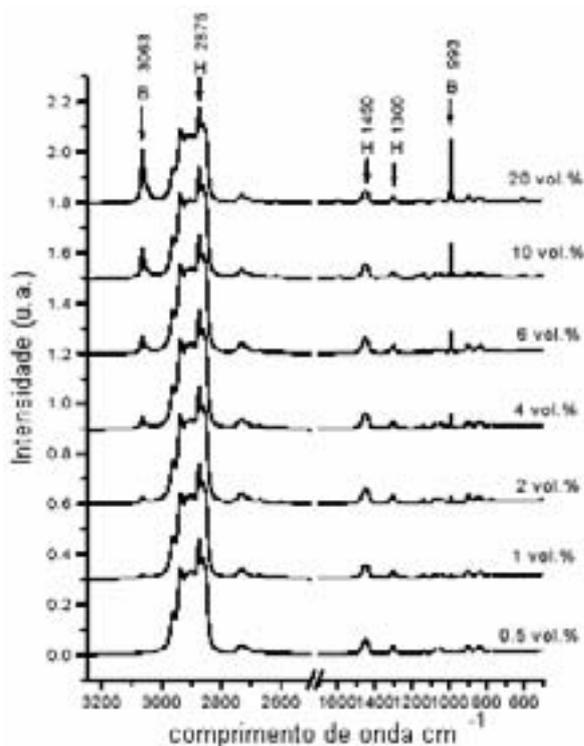


Figura 29 – Espectro FT-Raman do benzeno/heptano em função da concentração de benzeno. A letra “B” indica as bandas de benzeno e a letra “H” indica as bandas de heptano.

Observa-se claramente que as bandas de benzeno em $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$ e em 993 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta relativamente ao aumento da concentração de benzeno nas misturas. À relação das intensidades entre as bandas de benzeno e heptano foram estudadas por Hansens (29). As áreas das bandas escolhidas – indicadas na figura 29 – foram determinadas pelo método *Microcal Origin Peak Fitting Module (PFM)*. Segundo Hansens (29), a área correspondente à banda $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$ pode ser utilizada mas com algumas complicações devido à sobreposição de muitos estiramentos C–H.

As áreas referentes às bandas $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 993 \text{ cm}^{-1}$ foram determinadas, sendo em seguida lançadas em um gráfico em função da concentração. A figura-30 mostra que em todas relações de proporção de área, $A(\text{banda do benzeno}) / A(\text{banda do heptano})$, mostram uma correlação linear entre a proporção de área e a concentração de benzeno.

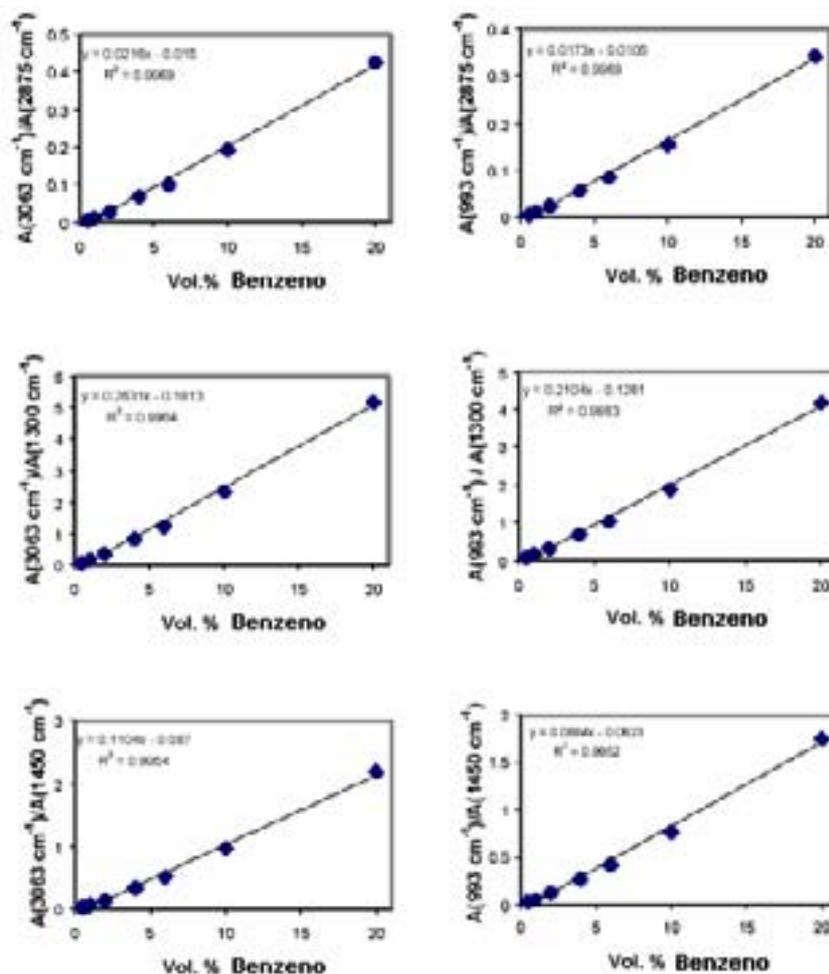


Figura 30 – Proporção da área $A(\text{benzeno}) / A(\text{heptano})$ em função do percentual em volume de benzeno.

Hansens (29) concluiu que as curvas apresentadas podem ser utilizadas para a determinação de benzeno em misturas de benzeno com heptano. Ela ainda concluiu que estes dados podem também servir para a determinação de benzeno em gasolinas.

Para isto Hansens (29) obteve os espectros FT-Raman para o metil-benzeno (tolueno), etilbenzeno e os isômeros do dimetilbenzeno (xileno – ortho, meta e para-xileno), pois além do benzeno, existem estes outros aromáticos presentes na gasolina. Para obtenção destes espectros foram utilizados os reagentes: tolueno (PA, *Ferak 01548*), etilbenzeno (PA, *Fluca 03030*), orto-xileno (S, *Merck 808697*), meta-xileno (PA, *Fluca 95672*) e para-xileno (PA, *Fluca 96682*). A figura 31 mostra parte do espectro FT-Raman ($3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) desses compostos que mostram estiramentos C–H, juntamente com espectro FT-Raman de amostra de gasolina do período de 1998 e do

benzeno. O espectro da gasolina 98 esta representado por uma curva tracejada e o espectro do benzeno por uma curva pontilhada.

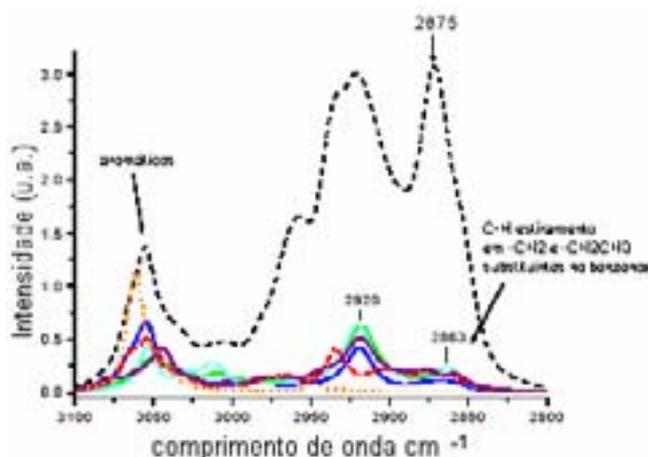


Figura 31 – Espectro FT-Raman (3100-2800 cm^{-1}) de tolueno, orto-, meta- e para-xileno (curvas de baixo), etilbenzeno (curva tracejada-pontilhada), benzeno (curva pontilhada), e amostra de gasolina 98 (curva tracejada).

A análise dos espectros está baseada no estudo do benzeno feito anteriormente levando-se em consideração o estiramento de C–H aromático em $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$. Como se pode observar na figura 31, todos os derivados aromáticos possuem uma banda próximo à posição de mesmo comprimento de onda. Apesar dessas bandas não se apresentarem muito bem definidas tal como para o benzeno no estudo do método de proporção de área, podem ser utilizadas para determinação de aromáticos em gasolinas.

A banda de vibração de estiramento simétrico de CH_3 ocorre próximo de $2882\text{-}2862 \text{ cm}^{-1}$ e assimétrico próximo a $2972\text{-}2952 \text{ cm}^{-1}$. No espectro FT-Raman da amostra de gasolina do período de 1998 exposto na figura-31, observa-se um estiramento simétrico em $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$. Com respeito ao tolueno e aos isômeros dos xilenos os estiramentos simétricos foram observados em um comprimento de onda mais abaixo $\sim 2863 \text{ cm}^{-1}$. Para moléculas com um ou mais grupos CH_3 ligados diretamente ao anel aromático, duas bandas são regularmente observadas em espectros Raman nas posições próximas a $\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$ e 2865 cm^{-1} . Essas duas bandas são indicativos de vibração de variação angular de CH_3 em $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ com estiramento simétrico de CH_3 em ressonância de Fermi. Este fenômeno é claramente visto no espectro FT-Raman do tolueno e dos isômeros do xileno como mostra a figura-31 (indicativo de estiramento simétrico em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2863 \text{ cm}^{-1}$). Por causa da ressonância de Fermi a vibração de variação angular

ocorre com uma intensidade mais elevada e o estiramento simétrico de CH_3 com menor intensidade. Hansens⁽²⁹⁾ chegou a conclusão que a banda em $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$ poderia ser usada no método de proporção de área, mas que alguns problemas podem surgir devido ao fato da banda do estiramento simétrico de CH_3 pertencer aos aromáticos.

Hansens (29) finaliza seus estudos sobre espectroscopia FT-Raman em gasolinas concluindo que a banda $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$ é viável para determinação de MTBE em gasolinas devido estiramento simétrico de C–C envolvendo carbono terciário em grupo tert-butil, podendo ser utilizado esta banda para determinação de isoparafinas em gasolinas. Quanto aos estudos espectroscópicos em amostras de gasolinas, a técnica de espectroscopia FT-Raman foi escolhida devido à baixa fluorescência com excitação de luz visível. No estudo com amostras de gasolinas artificiais (mistura benzeno/heptano), os espectros FT-Raman mostraram claramente nas duas bandas em $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 993 \text{ cm}^{-1}$ que suas intensidades aumentaram em relação às bandas de heptano em $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ com o aumento da concentração de benzeno na mistura. As áreas das bandas de benzeno e heptano foram determinadas, e a proporção de área, $A(\text{banda de benzeno}) / A(\text{banda de heptano})$, foi lançada em gráfico em função da concentração de benzeno, observando-se uma boa correlação linear, determinada pela tendência de regressão linear, com $R^2 = 0,996$.

O estudo realizado levando-se em conta os espectros FT-Raman das amostras de gasolinas do período de 1998, benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno que, quando comparados, mostraram ser possível a avaliação de benzeno e aromáticos na banda de $\sim 992 \text{ cm}^{-1}$ para espectros FT-Raman em amostras de gasolinas. As características das bandas para tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno são interessantes para quantificar e determinar a presença desses compostos em amostras de gasolinas de nosso estudo.

Flecher (30), utilizou espectroscopia Raman com fibra óptica remota utilizando detecção CCD e infravermelho (IV) próximo de excitação laser diodo, para análise individual de amostras de combustíveis de petróleo preparados em laboratório com benzeno, tolueno e etilbenzeno (BTE) em concentrações entre 0 – 16%. Regiões específicas do espectro Raman as quais contêm modos vibracionais BTE, bem como todo o espectro, são correlacionadas em amostras de concentração conhecida de BTE, usando análise de regressão parcial dos mínimos quadrados (PLS). Segundo Flecher (30), o erro associado com os modelos usando somente regiões específicas do espectro é menor do que utilizando todo espectro na análise de regressão. O uso de regiões do

espectro diminui o tempo de análise e a quantidade de ruídos associados dentro da mais alta correlação de fatores modais de regressão; assim resultados de sobre-ajuste são evitados e a confiabilidade de predições subseqüentes é melhorada.

A espectroscopia Raman acoplada com sonda de fibra óptica remoto é muito estudada no monitoramento de espécies químicas “*in situ*”. Por esta razão, espectroscopia Raman é correntemente desenvolvida para aplicações industriais incluindo controle de qualidade e controle de processos.

O estudo, feito aqui por Flecher (30), procura demonstrar a facilidade de precisão na determinação da concentração de benzeno, tolueno e etilbenzeno (BTE) em combustíveis de petróleo simulados utilizando espectroscopia Raman com fibra-óptica remota com análise de regressão parcial dos mínimos quadrados. A análise de regressão foi aplicada em dois modos: (1) somente utilizando regiões de modos vibracionais específicas para BTE e (2) utilizando todo espectro coletado.

Todos espectros foram obtidos, perfazendo um total de 114 (38 soluções X 3 espectros), todos adquiridos no mesmo dia num período de 4 horas durante o qual a fonte laser diodo permaneceu constante, como também a temperatura da sala em 23 °C. A força incidente nas amostras foi de 50 mW e o volume típico das amostras de 5 mL. A resolução foi de 10 cm⁻¹. O processamento dos espectros e da análise de regressão parcial dos mínimos quadrados foi realizada utilizando-se um software de análise multivariada *Pirouette*(Infomertix).

O espectro Raman dos componentes dos combustíveis de petróleo simulados estão selecionados e organizados na figura 32.

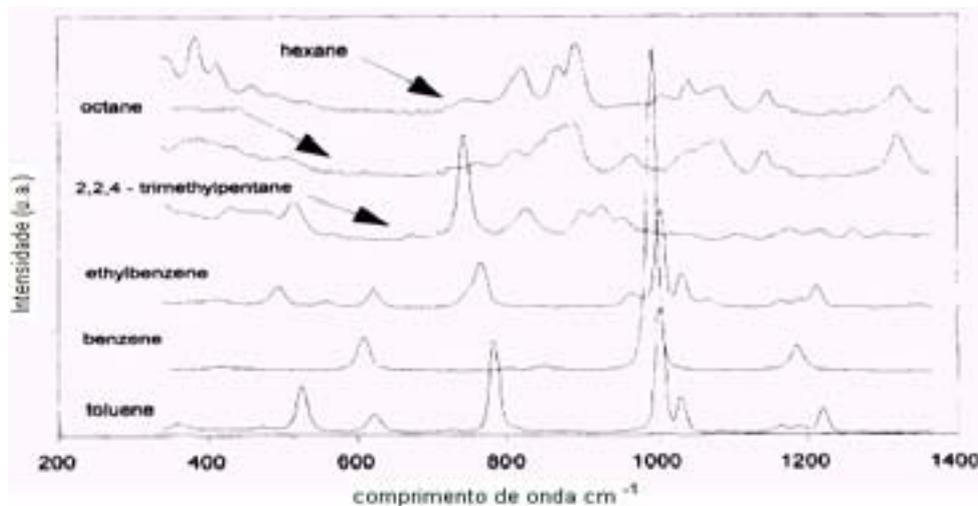


Figura 32 – Espectro NIR Raman individuais de BTE e outros alcanos obtidos com excitação laser diodo de 805 nm.

Em geral duas classes de compostos, alcanos e aromáticos, são utilizadas em soluções. Segundo Flecher (30), as maiores diferenças significantes em espectros de aromáticos ocorrem na região entre 500 – 1250 cm^{-1} . Todos os três aromáticos (BTE) possuem um intenso estiramento simétrico do anel próximo à 1000 cm^{-1} e uma fraca vibração de dobramento C–H próximo a 620 cm^{-1} . Tolueno e etilbenzeno possuem uma forte vibração de dobramento de hidrogênio no plano a 1020 cm^{-1} . O espectro para octano, hexano e 2,2,4-trimetilpentano, os quais são alcanos representativos encontrados em produtos de petróleo comercial, são muito similares com duas exceções: (1) a altas temperaturas, alcanos de cadeias longas possuem espectros menos resolvidos devido a muitos modos vibracionais, provocados pelo elevado número de átomos, o que acarreta que o número de modos normais $3n-6$ ($n = n^{\circ}$ de átomos) seja elevado e (2) alcanos muito ramificados, tais como o 2,2,4-trimetilpentano, possuem devido ao mesmo motivo acima, muitos modos vibracionais nas regiões de 750 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , e na região de 830 cm^{-1} , o que corrobora para identificação de isoparafinas em nosso estudo de espectroscopia Raman em gasolinas.

O espectro de três amostras típicas de combustíveis de petróleo simulados é mostrado na figura 33, e apesar da complexidade química das amostras, bandas acentuadas e bem definidas podem ainda ser facilmente identificadas. De fato, a

presença de aromáticos é facilmente reconhecível pelo aparecimento de uma intensa banda na região próxima de 1000 cm^{-1} em todos os espectros.

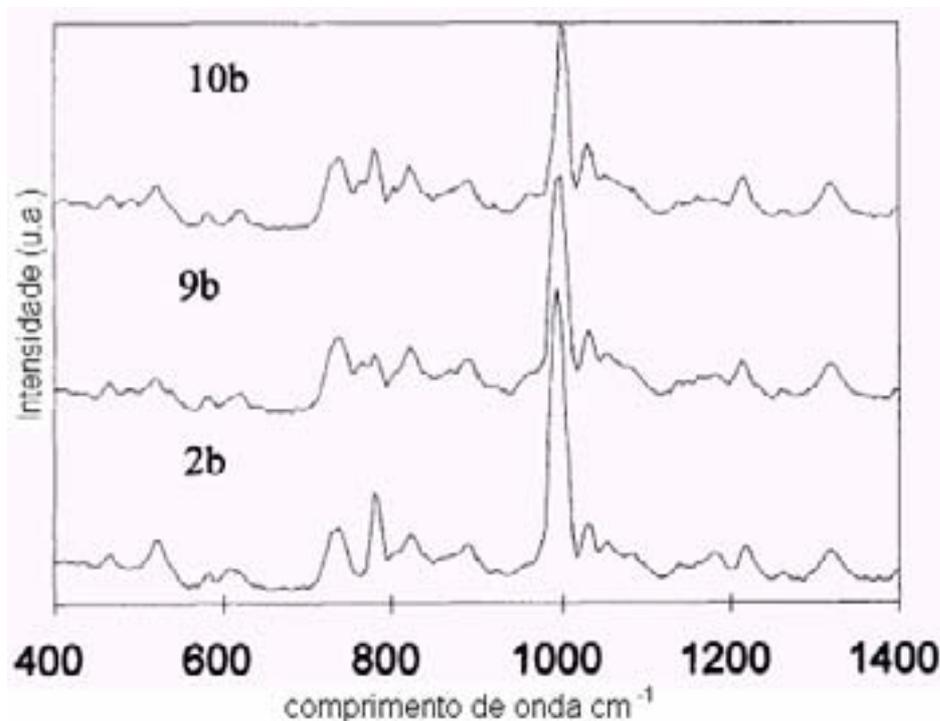


Figura 33 – Espectro NIR Raman com fibra-óptica (805 nm excitação) de solução de combustíveis e petróleo simulados: (a) amostra 2b; (b) amostra 9b; (c) amostra 10b.

Entretanto, é significativa a sobreposição dos modos vibracionais dos BTE. Por esta razão, a análise multivariada (PLS) foi utilizada para correlacionar os resultados espectrais com as concentrações conhecidas.

Durante a aquisição dos espectros Raman, Flecher (30) observou que ocasionalmente a fonte laser diodo faz com que ocorra um fenômeno chamado deslocamento da banda (*mode-hopping*), deslocando a banda de seu comprimento de onda, como observado na figura 34 que mostra dois espectros sobrepostos de um mesmo combustível de petróleo simulado. Este efeito pode ser eliminado posteriormente através de um tratamento de diagnóstico *outlier* (amostras que se mostram afastadas do centro médio dos resultados de predição em gráfico de “scores”, indicando que esta amostra se encontra fora de especificação).

Com este estudo Flecher (30) concluiu que o uso desta técnica é a utilização de regiões específicas do espectro Raman, que fazem diminuir os ruídos de fundo do espectro sem perda da precisão de identificação e quantificação dos componentes da solução.

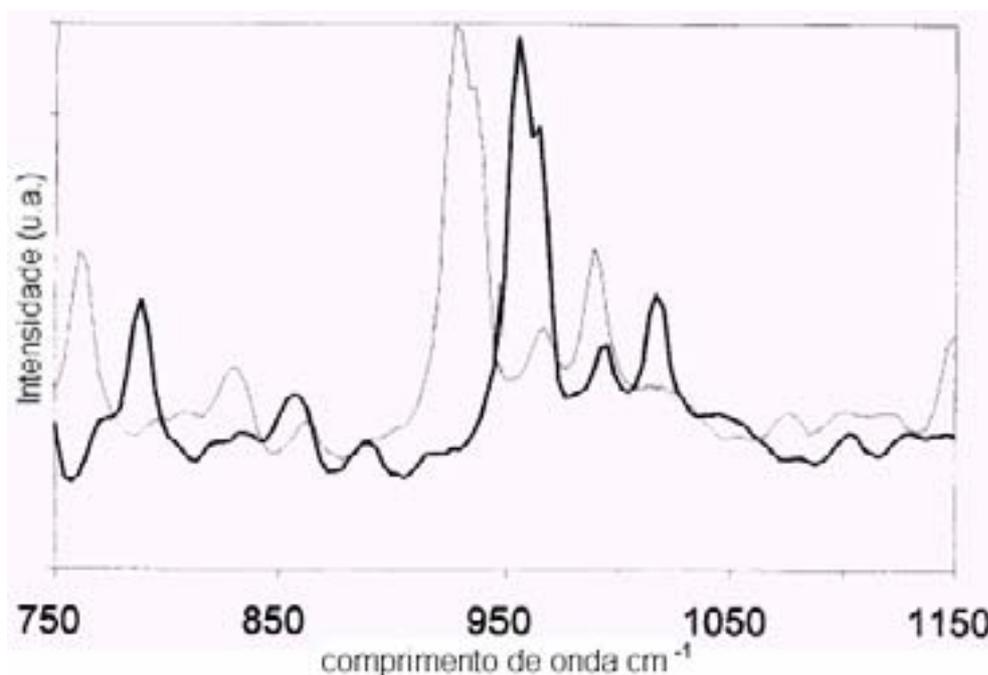


Figura 34 – Dois espectros Raman da mesma amostra de combustível simulado, onde observa-se o fenômeno *mode-hop*.

Flecher (31), et.al., através de espectroscopia Raman dispersiva com fibra-óptica, determinou bandas específicas para determinação de componentes da gasolina coletando espectros Raman, como mostra a figura 35 onde se observa os espectros de três amostras de gasolinas comerciais, onde foi utilizado uma fonte de excitação laser DBR diodo com 852 nm.

Segundo Flecher (31) et.al. as bandas Raman são predominantemente uma mistura de vibração da estrutura da cadeia C–C e deformação C–H e são descritas como a seguir. A banda forte próximo a 1000 cm^{-1} é característico de benzeno, fenil mono substituído, e fenil 1,3 di-substituído modo de respiração do anel (*“ring breathing”*). A banda próxima a 1025 cm^{-1} é uma deformação C–H no plano, que é característica de mono-substituição alquila no anel fenílico. Carbonos terciários e quaternários internos apresentam suas bandas próximo à 820 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , respectivamente. As bandas próximas à 930 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} são características de grupos isopropílicos. Uma banda larga próximo a 1480 cm^{-1} atribui-se a uma deformação angular dos grupos – CH_3 e/ou – CH_2 – de metil alcanos e metileno.

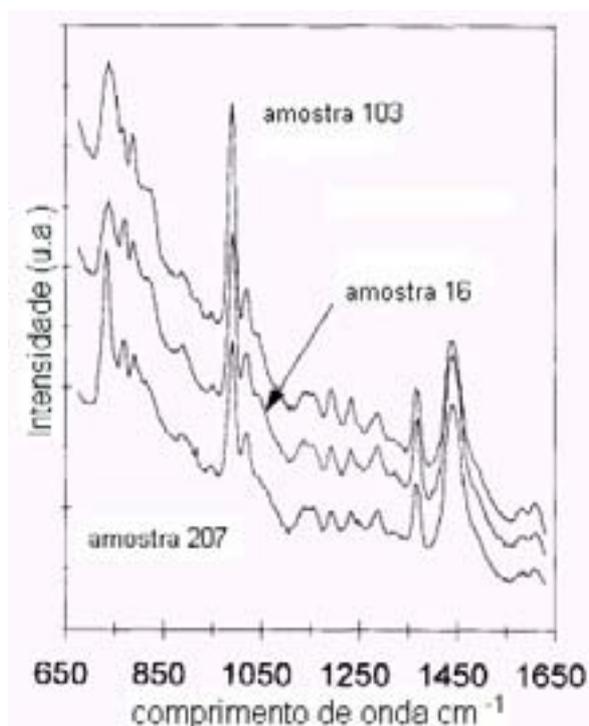


Figura 35 – Espectro Raman dispersivo com fibra-óptica de três diferentes gasolinas comerciais.

Zhang (24) estudou a viabilidade de classificação de hidrocarbonetos por fator de análise. Os índices de retenção e os coeficientes de temperatura de 191 hidrocarbonetos foram medidos em fases estacionárias DB-1 e DB-5, para obter os fatores de análise. Os hidrocarbonetos foram classificados de forma satisfatória em parafinas (P), olefinas (O), naftênicos (N) e aromáticos (A). As amostras de gasolinas foram analisadas e os valores de PONA foram obtidos. Para comprovar a exatidão do método Zhang (24) analisou todas as amostras por GC-MS e os resultados se mostraram satisfatórios.

Zhang (24) explica que uma característica fundamental das gasolinas é a sua complexidade de compostos, e para se ter o custo final de uma gasolina comercial se faz necessário o conhecimento da mistura de hidrocarbonetos na composição final da gasolina. Muitos métodos são empregados para esse tipo de análise cromatográfica, podendo-se empregar: método PIONA de multicolumnas para determinar n-parafinas (P), isoparafinas (I), olefinas (O), naftênicos (N) e aromáticos (A); método PONA com coluna simples para parafinas (P), olefinas (O), naftênicos (N) e aromáticos (A); e o método PIONA GC-MS (cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas).

Segundo Zhang (24), apesar do GC-MS ser um bom método para identificação de compostos, não é aconselhável como um método básico de rotina em laboratórios devido à dificuldade de se distinguir dois isômeros entre si, por exemplo, entre naftênicos e olefinas.

O fator de análise, afirma Zhang (24), tem demonstrado ser um método quimiométrico potencial, para aplicação em cromatografia e vem sendo muito empregado como, por exemplo, na classificação de fases líquidas e solutos – conforme descreve Chasterette (25) e Bergamn (26) em seus trabalhos – na predição e índices de retenção segundo Bergamn (26) e Howery (27), e na seleção de misturas para fases estacionárias conforme Dahlanan (28).

Para a análise cromatográfica Zhang (24) utilizou duas colunas capilares de sílica revestidas uma com a fase estacionária OV-1 (similar a DB-1) e a outra com SE-54 (similar a DB-5). As análises foram feitas em dois cromatógrafos a gás com detectores de ionização de chama, tendo cada um uma das colunas mencionadas. O detector e o injetor foram aquecidos a 250 °C. A razão de divisão (*split ratio*) foi de 1/80. A coluna foi mantida aquecida a 50 °C para coluna OV-1 e 60 °C para a coluna SE-54. Foi feito também uma análise num CG-MS nas mesmas condições operacionais usadas nos cromatógrafos.

Zhang (24) encontrou 58 componentes principais na gasolina correspondentes aos seus picos nas duas colunas e nas duas temperaturas empregadas diferentemente. Estes resultados foram usados para obter o fator de análise cujos valores estão marcados no gráfico da figura 36.

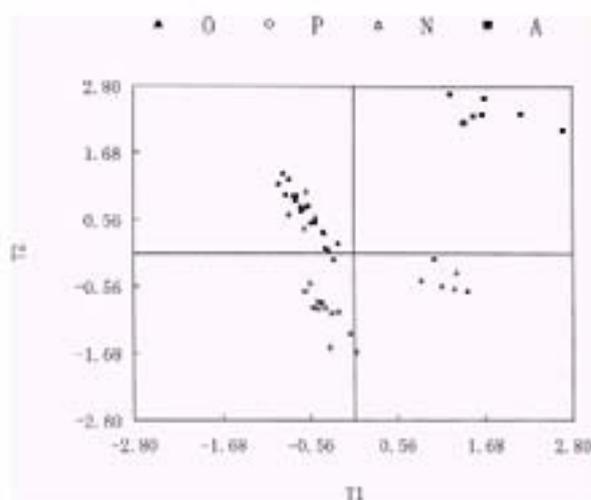


Figura 36 – Marcação gráfica do fator de análise da gasolina.

Com a cobertura de 85% da área total dos picos do cromatograma, Zhang (24) classificou os componentes principais na gasolina em quatro tipos de hidrocarbonetos. Os valores de PONA para a gasolina foram: P – 44,56%; O – 26,84%; N – 5,24%; e A – 8,28%.

Sandercock (32), utilizou a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) para a comparação de duas ou mais amostras de gasolinas, com o objetivo de estabelecer sua origem, o que é um problema difícil no caso de investigação policial em casos de incêndios, nos quais, a origem da gasolina é duvidosa. O alvo dos estudos foram às frações com elevado ponto de ebulição, os quais podem servir como marcadores (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – PAHs), identificando assim a fonte de origem da gasolina.

Segundo Sandercock (32), um bom número de estudos tem demonstrado, que é possível em alguns casos, estabelecer uma diferença entre gasolinas de postos e/ou refinarias diferentes. Inicialmente esses estudos se baseavam em diferenças entre os grupos tetra-álquil chumbo adicionado à gasolina. Com o desuso da adição de chumbo à gasolina, os estudos têm seguido na direção da diferenciação do perfil dos hidrocarbonetos que compõem a gasolina. Esses estudos estão centrados na caracterização de compostos traços pouco voláteis, que podem introduzir diferenças detectáveis entre lotes de gasolina final. Dois grupos de compostos orgânicos traços foram considerados no estudo realizado por Sandercock (32), compostos polares e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), em função da baixa volatilidade desses compostos.

Ele conseguiu extrair e analisar estes compostos polares e os PAHs. Os compostos polares não foram adequados para distinguir uma gasolina de outra. Já no caso dos PAHs, Sandercock (32) mostra que os hidrocarbonetos policíclicos de dois anéis aromáticos podem ser usados para distinguir entre diferentes amostras de gasolina.

Johansen (35) desenvolveu seu trabalho quanto às questões relacionadas à análise de misturas complexas de amostras de gasolinas, esboçando a análise detalhada e a discussão dos dados de acordo com os tipos de grupos de estruturas, otimizando as condições de operação da coluna capilar para melhor separação dos componentes, seguindo uma relação de dados de retenção para hidrocarbonetos.

Os estudos realizados por Johansen (35) foram limitados aos materiais com ponto de ebulição máximo de 230-250°C. As análises GC foram realizadas em cromatógrafo a gás Sigma 1 e 2 (*Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA*), equipados com detector de ionização

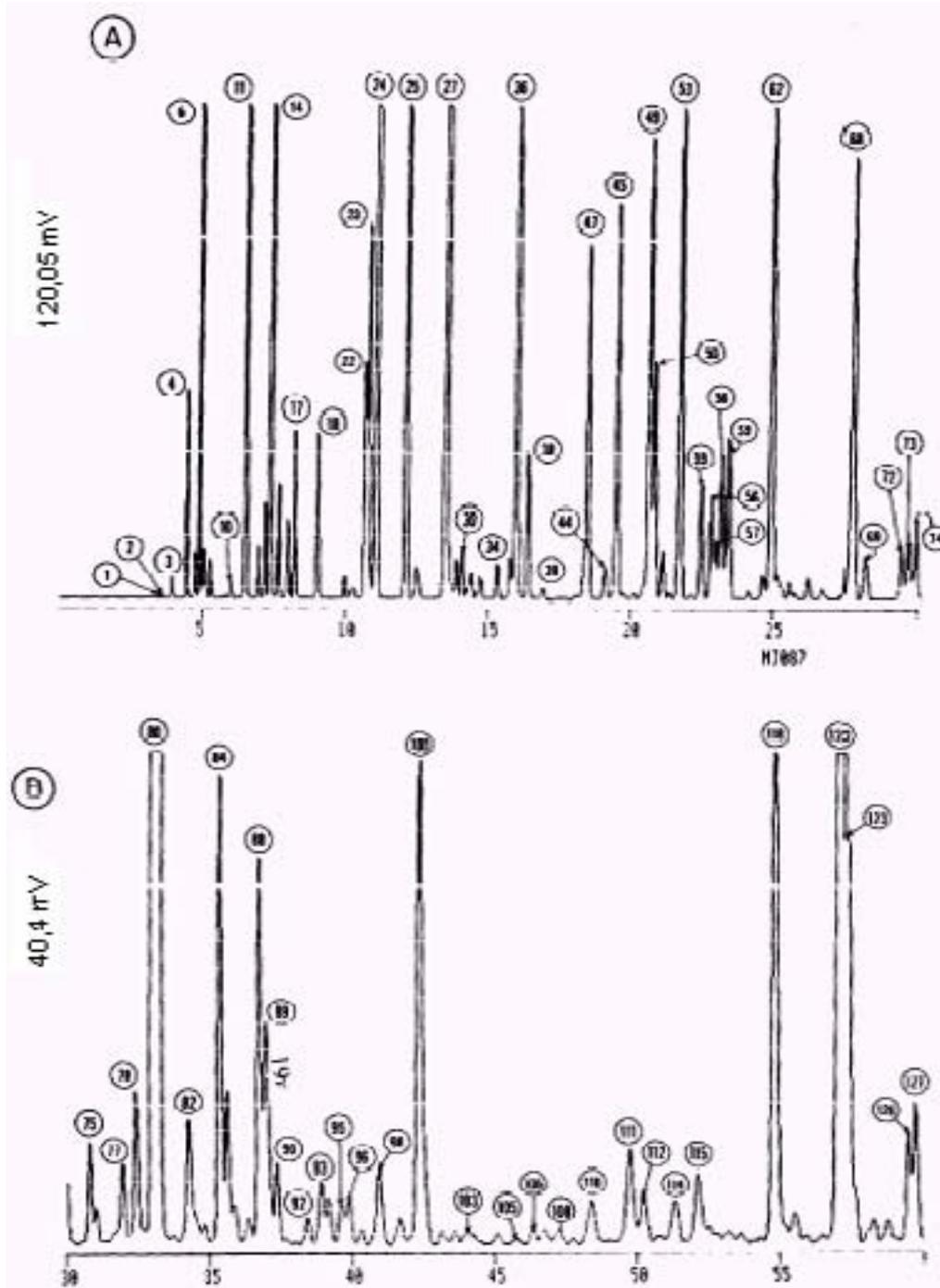
de chama e todos injetores de vidro tipo “split”. Colunas capilares tubulares abertas foram feitas de vidro alcalino sódico (*Perkin-Elmer*) com diâmetro interno de 0,27 mm. Foi utilizada uma fase líquida OV-101 de metilsilicone, com revestimento interno de 0,2 e 0,9 μm . O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, e as condições de operação dos instrumentos estão listados na tabela 2.

Tabela 2 - Condições operacionais do GC para análise de amostras de gasolina

Coluna		
	Dimensão	55 m x 0,27 mm I.D.
	Material	Vidro cal-sódica
	Fase líquida	OV-101 metilsilicone líquido
	Espessura do filme	0,9 μm
Temperatura da coluna		
	Temperatura isoterma inicial	35 °C
	Período inicial da isoterma	8,0 min.
	Temperatura programada (1 ^a)	1,4 °C/min até 60 °C
	Temperatura média da isoterma	60 °C
	Período médio da isoterma	15 min
	Temperatura programada (2 ^a)	2,1 °C/min até 180 °C
	Temperatura final da isoterma	180 °C
	Período final da isoterma	Até o final da análise
	Gás de arraste	He
	Razão de vazão do gás de arraste	1,2 mL/min
	Temperatura do injetor	200 °C
	Volume de injeção da amostra	0,3 – 0,5 μL
	Split ratio	1:80 – 100
	Detector	Ionização de chama
	Temperatura do detector	250 °C

Para se investigar as amostras de gasolinas, Johansen (35) analisou preliminarmente amostras conhecidas de misturas de hidrocarbonetos (padrão) estabelecendo um padrão de comparação para os tempos de retenção relativos (RRT) pra todos compostos possíveis.

Em seguida, foram analisadas onze amostras de gasolinas, e os dados obtidos foram utilizados para avaliar a reprodutibilidade da cromatografia gasosa capilar sob condições rotineiras de laboratório. As possibilidades de combinar os dados para obter a composição de acordo com grupos estruturais e as várias outras maneiras de apresentação dos dados foram todas investigadas por Johansen (35). A figura 37 mostra o cromatograma de uma amostra típica de gasolina, o qual foi obtido em função de um cromatograma original armazenado na memória do sistema de dados, obtido a priori com soluções padrões.



(continua)

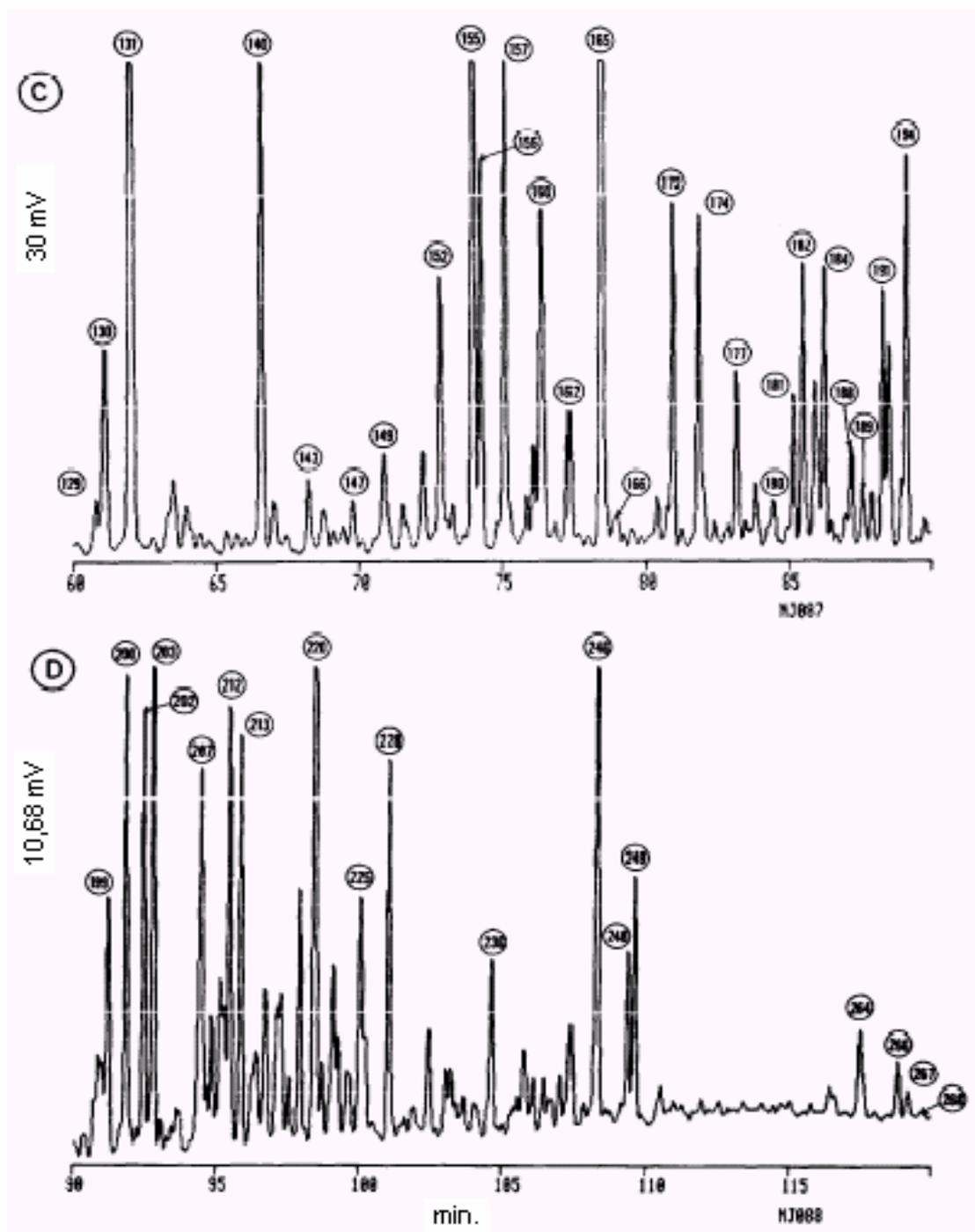


Figura 37 – Cromatograma amostra de gasolina, obtido em condições relacionadas na tabela-2

No cromatograma (figura-37) foram identificados como picos principais: (6) n-butano; (11) 2-metilbutano; (14) n-pentano; (22) ciclopentano; (23) 2,3-dimetilbutano; (24)

2-metilpentano; (25) 3-metilpentano; (27) n-hexano; (36) metilciclopentano; (42) benzeno; (45)ciclohexano; (49) 2-metilhexano; (58) 1(trans),2-dimetilciclopentano; (59) 2,2,4-trimetilpentano; (62) n-heptano; (68) metilciclohexano; (80) tolueno; (84) 2-metil-heptano; (88) 3-metil-heptano; (89) 1(cis),2(trans), 3-trimetilciclopentano; (100) n-octano; (111) n-propilciclopentano; (118) etilbenzeno; (112) p-xileno; (123) m-xileno; (130) 3-metiloctano; (131) o-xileno; (140) n-nonano; (143) isopropilbenzeno; (152) n-propilbenzeno; (155) 1-metil-3-etilbenzeno; (157) 1,3,5-trimetilbenzeno; (165) 1,2,4-trimetilbenzeno; (172) n-decano; (174) 1,2,3-trimetilbenzeno; (188) 1-metil-2-n-propilbenzeno; (194) 1,3-dimetil-4-etilbenzeno; (200) n-undecano; (203) 1,2,3,5-tetrametilbenzeno; (236) n-dodecano; (248) n-tridecano; (264) n-terradecano.

No cromatograma mostrado (figura-37) foram encontrados 268 picos sendo identificados 123 destes. É inevitável que alguns destes picos não possam ser identificados devido a presença de compostos na faixa de traços. Estes 145 compostos não identificados possuem concentração em torno de 0,3%, sendo que 15 deles apresentaram uma concentração entre 0,10 – 0,30%.

O limite mais baixo da concentração para os compostos individualmente listados era 0.50 % para parafina e compostos aromáticos, 0.30 % para os naftenos e 0.10 % para olefinas e desconhecidos.