

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ANÁLISE DE SATURADOS, AROMÁTICOS E ETANOL EM GASOLINAS C BRASILEIRAS, CONTENDO BAIXO TEORES DE OLEFINAS, ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE RMN ¹H

José Eduardo de Oliveira^(1,3), Márcia Nasser Lopes⁽¹⁾, Nivaldo Boralle⁽¹⁾, João Olímpio Tognolli⁽²⁾,
Fabrício de Oliveira Ferreira^(1,3)

¹ Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP - Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica; Rua Professor Francisco Degni, s/n; Quitandinha, 14800-900 - Araraquara-SP, Brasil. olifer@posgrad.iq.unesp.br

² Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP - Instituto de Química, Departamento de Química Analítica; Rua Professor Francisco Degni, s/n; Quitandinha, 14800-900 - Araraquara-SP, Brasil.

³ Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados - CEMPEQC - UNESP - Instituto de Química; Rua Professor Francisco Degni, s/n; Quitandinha, 14800-900 - Araraquara-SP, Brasil. jeduardo@iq.unesp.br

Resumo – Foi desenvolvido um método por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) para determinar saturados (parafinas e naftênicos), aromáticos e teor de etanol em gasolina C brasileira contendo baixo teor de olefinas. O método de análise proposto envolve subdividir o espectro de RMN ¹H em regiões, e considerar que cada região está associada a um tipo específico de grupo estrutural (OH, CH, CH₂ e CH₃). O método permite atribuir os sinais dos naftênicos (N), parafinas (P) iso- e normais- e etanol (E) na região sobreposta do espectro de RMN ¹H. O espectro de RMN ¹H foi dividido em 8 regiões e as integrais correlacionadas com a porcentagem das substâncias a determinar. Os resultados da análise por RMN ¹H e resultados de FTIR foram comparados com análises em CG-DIC obtidos com o sistema PONA da SHIMADZU. Os resultados obtidos com a técnica de RMN ¹H proposta apresentaram melhor correlação com os obtidos por CG-DIC que os resultados de FTIR. A técnica de RMN ¹H proposta mostrou-se um método apropriado as amostras analisadas.

Palavras-Chave: Gasolina C, Etanol, Espectrometria de RMN ¹H.

Abstract – Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) method has been developed to determine the saturated (paraffins and naphthenes) and aromatic hydrocarbons and ethanol in Brazilian C gasolines with low olefins content. The proposed method involves subdividing an ¹H NMR spectrum into regions, each of which is assumed to be associated with a specific type of structural groups (OH, CH, CH₂ e CH₃). The method is based on the assignment of overlapped region of ¹H NMR spectra due to the signals of the naphthene (N), iso- and normal- paraffins (P) and ethanol (E). Each ¹H NMR spectrum was divided in 8 regions and the integration were correlated with the percentage of the substances to be determined. The results of the analysis by ¹H NMR and FTIR were compared with those obtained by GC-FID with the SHIMADZU-PONA system. The results of the analysis by ¹H NMR showed a better correlation with those of GC-FID than the results of FTIR. The proposed technique of ¹H NMR has shown to be an appropriate method for the assayed samples.

Keywords: C Gasoline, Ethanol, ¹H NMR spectroscopy.

1. Introdução

A gasolina, um dos combustíveis fósseis mais utilizado no mundo, é uma mistura complexa de várias centenas de compostos predominantemente hidrocarbonetos (n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos). Suas proporções relativas dependem do petróleo e do processo de produção utilizado. Para manter a qualidade e o controle dos componentes presentes na gasolina, as Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftênicos e Olefinas (PIANO), devem ser analisados e medidos com precisão e exatidão. Tais análises são executadas separando os hidrocarbonetos presentes, identificando-os e posteriormente agrupando-os em classes que serão analisadas através de métodos cromatográficos tais como Cromatografia Gasosa, Cromatografia em Fluido Super Crítico ou Cromatografia Líquida com Indicador de Adsorção Fluorescente, além dos métodos, Espectroscopia no Infravermelho e Espectrometria de Massas. Recentemente a Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (Meusinger, 1996; Sarpal et al., 2000), se tornou uma ferramenta poderosa para a análise de gasolina.

Uma das principais características da gasolina para que se tenha um bom funcionamento nos motores de combustão interna é a octanagem ou índice de octano. Para melhorar a octanagem dois tipos de oxigenados podem ser adicionados à gasolina: álcoois e éteres alifáticos. A concentração de etanol é estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que define este valor em sua portaria MAPA nº 266/2002. Do ponto de vista ambiental, a adição de etanol é de importância fundamental porque reduz as emissões de poluente na atmosfera e possui a vantagem de ser um combustível renovável.

As especificações para a comercialização de gasolinas automotivas e o controle de qualidade do produto são diferentes nas diversas regiões do mundo tendo cada uma suas próprias especificações. No Brasil esta especificação é estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da portaria ANP nº 309/2001. As características destas especificações são: cor, aspecto, teor de álcool anidro combustível (AEAC-etanol), massa específica, curva de destilação, MON, IAD, pressão de vapor, goma atual, teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

A ANP classifica a gasolina automotiva brasileira em: gasolina A, isenta de compostos oxigenados, e gasolina C, constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível. Devido à adição de 25% de álcool etílico anidro na gasolina A, a gasolina consumida hoje no Brasil tem uma particularidade em relação às demais gasolinas existentes, ou seja, alto teor de etanol. Surge então uma necessidade em pesquisas e metodologias específicas para análises de gasolinas consumidas no Brasil. Neste estudo, a relação estabelecida por Sarpal et al. (2000) foi usada como ponto de partida, e foi desenvolvido um método rápido e simples para a determinação de aromáticos, saturados (n- e iso-parafinas, e naftênicos) e o teor de etanol para gasolinas contendo baixos teores de olefinas. Nenhum pré-tratamento químico da amostra ou adição de padrão foi necessário.

2. Experimental

2.1. Amostras de Gasolina

Vinte amostras de gasolinas C, contendo baixo teor de olefinas, foram selecionadas através do analisador portátil FTIR IROX 2000, durante o trabalho de monitoramento da qualidade de combustíveis realizados pelo CEMPEQC. Foi, também, utilizada amostra de gasolina A da refinaria REPLAN de Paulínia-SP e etanol anidro PA da Merck®.

2.2. Análise de FTIR e Densidade

Para a análise de FTIR foi utilizado o espectrômetro FTIR IROX 2000 da Grabner Instruments v.2.02 medindo no intervalo de 650 a 3500 cm^{-1} .

A análise de densidade foi realizada de acordo com a ASTM 4052 por densímetro automático Anton Paar DMA 4500 v.4.600.b.

2.3. Análise de RMN ^1H

Foi utilizado um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA de 500 MHz a 303.1K usando uma “probe broadband” de 5mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal do tetrametilsilano (TMS) 0,00 δ utilizado como referência interna. A concentração da amostra foi de ~5% m/m em CDCl_3 .

2.4. Análise de CG-DIC e CG-EM

O método padrão, para comparação dos resultados obtidos com a metodologia proposta, foi cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) utilizando o cromatógrafo SHIMADZU GC-17A contendo um injetor automático modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com software GCSolutions. A porcentagem em massa de cada grupo (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) foi calculada com o software PONA Solution, através dos dados cromatográficos.

Para as análises CG-EM foi usado cromatógrafo SHIMADZU GC-17A-GCMS-QP5050A. A identificação das substâncias que constituem a gasolina, com objetivo de calibrar o PONA Solution no CG-FID e também para análise do

número de carbonos α -substituídos no anel aromático e a determinação das principais iso-parafinas contidas nas amostras foi feita por comparação com a NIST Library 98 Edition, e análise dos espectros de massa.

3. Resultados e Discussões

3.1. Metodologia

A Figura 1 mostra um espectro de RMN ^1H típico de uma gasolina C isenta de olefinas em CDCl_3 . O método de análise por RMN ^1H proposto é baseado em análise das localizações dos sinais dos grupos estruturais (OH, CH, CH_2 e CH_3) para cada função (parafinas, aromáticos, naftênicos e etanol), na eliminação das sobreposições dos grupos estruturais para cada função e no cálculo da massa molecular total dos grupos estruturais da amostra (T_M), aromáticos (A_M) e etanol (E_M), obtidos através da intensidade das integrais do espectro de RMN ^1H a 500MHz.

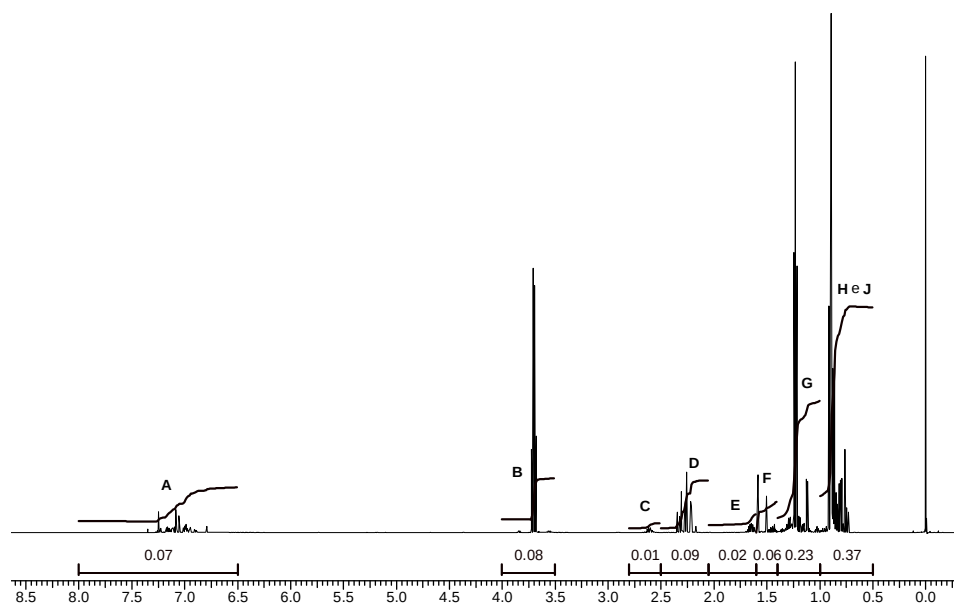


Figura 1. Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 de uma gasolina C com baixo teor de olefinas.

A porcentagem em massa de aromáticos (A) e de etanol (E) foram determinadas usando a relação estabelecida por Sarpal et al. (2000), adaptada ao nosso sistema, enquanto a quantificação dos saturados foi obtida por diferença.

O espectro obtido das amostras foi dividido em 8 regiões (A a J – Figura 1) e os deslocamentos químicos de cada região foram atribuídos a um ou mais grupos estruturais (OH, CH, CH_2 e CH_3). As atribuições foram baseadas em pesquisas na Aldrich library of ^1H FT-NMR spectra Volume I e II e em artigos publicados por Meusinger (1996) e Sarpal et al. (2000) (Tabela 1).

Tabela 1. Atribuições das diferentes regiões do espectro de RMN ^1H e a região da integral dos grupos usado na análise das gasolinas (δ em relação ao padrão interno TMS).

Deslocamento Químico (δ)	Atribuições	Regiões de Integração
6,5 – 8,0	CH do anel aromáticos	A
3,5 – 4,0	CH_2 do etanol	B
2,5 – 2,8	CH_2 dos α -substituintes em aromáticos	C
2,05 – 2,5	CH_3 dos α -substituintes em aromáticos	D
1,6 – 2,05	CH_2 dos naftênicos	E
1,4 – 1,6 - H - 1/2B	CH_2 do cicloexano e ciclopentano + CH das iso-parafinas	F
1,0 – 1,4 - 3/2B	CH_2 das n- e iso-parafinas + CH_3 do etanol	G
0,5 – 1,0 = J/10	CH das iso-parafinas	H
0,5 – 1,0	CH_3 dos naftênicos e das parafinas	J

Embora a região de 1,4-2,05 δ seja característica dos hidrogênios naftênicos, não podemos usá-la diretamente para estimar o total de naftênicos contidos na amostra, devido a dois fatores:

- Parte considerável da intensidade do sinal dos naftênicos estão na região de 0,5-1,4 δ e há severa sobreposição com os sinais das normal- e iso-parafinas e dos hidrogênios CH_3 do etanol;

- A região de 1,4-2,05 δ também contém sinais dos hidrogênios CH de iso-parafinas e do sinal da hidroxila do etanol.

Portanto, para se determinar a quantidade de saturados (parafinas + naftênicos) é necessário determinar o grau de sobreposição dos grupos estruturais (OH, CH, CH₂ e CH₃) através de padrões de etanol e de misturas de iso-parafinas.

A contribuição do grupo CH₂ das iso-parafinas foi determinada subtraindo-se a contribuição do grupo CH₃ do etanol que apresenta sinal dos hidrogênios na mesma região. O grau de sobreposição dos sinais do CH₃ do etanol com o CH₂ das iso-parafinas foi obtido integrando a região entre 1,0-1,4 δ e subtraindo desta região o valor correspondente aos sinais dos hidrogênios CH₃ do etanol que tem um valor igual à 3/2 da integral (I) na região entre 3,5-4,0 δ que corresponde ao sinal dos hidrogênios CH₂ do etanol onde não há sobreposição, deste modo obtemos a seguinte relação:

$$I_{1,0-1,4} - \frac{3}{2} I_{3,5-4,0} \quad (1) \quad \text{ou seja,} \quad G = I_{1,0-1,4} - \frac{3}{2} B \quad (2)$$

o valor de 3/2 vem da relação dos hidrogênios do etanol

$$I_{CH_3} = \frac{3}{2} (I_{CH_2}) = 3(I_{OH}) \quad (3)$$

O grau de sobreposição dos sinais dos naftênicos e das iso-parafinas foi determinado através da relação estabelecida por Sarpal et al. (2000). Relação obtida pelo espectro de uma mistura de padrões de iso-parafinas.

Como mostrado anteriormente, a contribuição das iso-parafinas na região 1,4-2,05 δ deverá ser subtraída desta região antes de ser usada para estimar a quantidade total dos saturados na mistura. O simples espectro da mistura das iso-parafinas espalham-se na estreita região de 1,6-0,5 δ e podem ser divididos em sub-regiões distintas: 0,5-1,0, 1,0-1,4 e 1,4-1,6 δ . Essas regiões são atribuídas a sinais de hidrogênios dos grupos CH₃, CH₂ e CH, respectivamente, e a região de interesse é pelo grupo CH.

Sarpal et al. (2000), observaram que cerca de 10% da intensidade do sinal da região 0,5-1,0 δ é aproximadamente igual à intensidade do sinal da região 1,4-1,6 δ , i.e.

$$I_{1,4-1,6} = \frac{I_{0,5-1,0}}{10} \quad (4)$$

Esta relação, foi utilizada por nós para subtrair a sobreposição de CH₂ dos naftênicos com os sinais CH das iso-parafinas na região 1,4-2,05 δ no espectro de RMN ¹H. A região 0,5-1,0 δ foi denominada 'J', portanto, a intensidade J/10 (denominada 'H') é subtraída da intensidade da região 1,4-1,6 δ para obtenção da contribuição real dos saturados. A intensidade I_{1,4-1,6} subtraindo 'H' e o valor correspondente ao do sinal do hidrogênio OH do etanol, que tem um valor igual à 1/2 da integral na região entre 3,5-4,0 δ (Equação 3), foi denominada 'F' e tem a contribuição dos hidrogênios CH₂ do ciclopentano e do cicloexano. Deste modo obtemos as seguintes relações a partir da Equação 4:

$$J = I_{0,5-1,0} \quad \text{e} \quad H = \frac{J}{10} \quad (5) \quad F = I_{1,4-1,6} - H - \frac{1}{2} B \quad (6)$$

o valor de 1/2 vem da relação dos hidrogênios do etanol, Equação 3.

Depois de efetuar as atribuições (Tabela 1 e Figura 1) e subtrair as sobreposições no espectro de RMN ¹H, a composição de saturados, aromáticos e teor de etanol podem ser estimadas.

O primeiro passo foi estimar o número total relativo de carbonos (T_c) e em seguida a massa molecular total dos grupos estruturais da amostra (T_M). O T_c da amostra foi calculado dividindo-se as regiões individuais do espectro de RMN ¹H pelo número de hidrogênios responsáveis pelo sinal. O T_M foi calculado multiplicando-se os valores de T_c pelas respectivas massas moleculares dos grupos (12 para C, 13 para CH, 14 para CH₂ e 15 para CH₃). Portanto, T_c e T_M são calculados pelas Equações 7 e 9, respectivamente.:

$$T_c = \frac{A}{1} + \frac{B}{2} + \frac{C}{2} + \frac{D}{3} + \frac{E}{2} + \frac{F}{2} + \frac{G}{2} + \frac{H}{1} + \frac{J}{3} + Arq \quad (7)$$

onde A, B, C, etc são os valores das integrais nas regiões especificadas na Tabela 1 e Arq são os carbonos aromáticos substituídos quartenários, que não tem hidrogênio ligado e portanto não aparecem no espectro de RMN ¹H. Sua contribuição foi calculada a partir da seguinte relação:

$$Arq = \frac{C}{2} + \frac{D}{3} \quad (8)$$

$$T_M = 13\frac{A}{1} + 45\frac{B}{2} + 14\frac{C}{2} + 15\frac{D}{3} + 14\frac{E}{2} + 14\frac{F}{2} + 14\frac{G}{2} + 13\frac{H}{1} + 15\frac{J}{3} + 12.Arq \quad (9)$$

o valor $45(B/2)$ vem da relação dos hidrogênios do etanol, Equação 3.

$$45\left(\frac{B}{2}\right) = 15(I_{CH3}) + 14(I_{CH2}) + 17(I_{OH}) = 22,5(B) \quad (10)$$

Substituindo os valor de Arq, simplificamos a equação em:

$$T_M = 13(A + C + H) + 7(E + F + G) + 22,5(B) + 9(D) + 5(J) + 7(B) \quad (11)$$

3.2. Determinação de Aromáticos, Etanol e Saturados

Para estimar o total de aromáticos presente foi calculada a massa molecular total dos grupos para os aromáticos (A_M), que é expressa pela Equação 12.

$$A_M = 13\left(\frac{A}{1}\right) + n\left(14\left(\frac{C}{2}\right) + 15\left(\frac{D}{3}\right) + 12(Arq)\right) \quad (12)$$

onde n é o número médio de carbonos da cadeia ligada ao anel aromático. Este valor foi determinado como 2 (dois), através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

A quantidade de aromáticos (A) em %m/m foi estimado pela Equação 13.

$$A = \left(\frac{A_M}{T_M}\right) \cdot 100\% \quad (13)$$

Para estimar o teor de etanol presente na amostra determinou-se a massa molecular total dos grupos para o etanol (E_M), que é expressa na equação 14. Substituindo a relação da Equação 3 na Equação 14, obtemos a equação 15

$$E_M = 15(I_{CH3}) + 14(I_{CH2}) + 17(I_{OH}) \quad (14) \quad E_M = 22,5(B) \quad (15)$$

O teor de etanol (E) em %m/m foi estimado pela Equação 16.

$$E = \left(\frac{E_M}{T_M}\right) \cdot 100\% \quad (16)$$

A quantidade de saturados (S) foi calculada pela diferença de aromáticos e etanol estimada pela Equação 17.

$$S = 100 - (A + E) \quad (17)$$

3.3. Curva de Calibração para o Etanol obtida por CG-DIC

A curva de calibração foi obtida através da análise em triplicata das amostras preparadas a partir de gasolina A e etanol PA. Foram preparadas amostras de gasolinas do tipo C nas seguintes porcentagens em volume de etanol: 20%, 22%, 24%, 26%, 28% e 30%.

3.4. Comparação dos Resultados com o Método CG-DIC

A composição da amostra determinada por RMN 1H e FTIR foi comparada com o método CG-DIC definido como padrão. O teor de etanol foi obtido através da curva de calibração.

Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 2 e a comparação dos resultados nas Tabela 3. Os resultados obtidos com a técnica de RMN 1H proposta apresentaram melhor correlação com os obtidos por CG-DIC que os resultados obtidos por FTIR. Os coeficientes de correlação para o etanol foram baixos devido à pequena variabilidade nos valores de concentração determinados (Tabela 3).

Tabela 2. Resultados das análises por FTIR, CG-DIC e RMN ¹H.

Amostras	Olefinas (%m/m)	Aromáticos (%m/m)			Saturados (%m/m)			Etanol (%v/v)		
	CG	FTIR	CG	RMN	FTIR	CG	RMN	FTIR	CG	RMN
1	0,00	26,3	28,19	28,15	43,2	43,81	45,25	23,6	24,38	24,95
2	0,00	27,3	28,48	28,59	41,8	43,96	44,74	24,7	23,95	24,99
3	0,00	25,7	28,85	27,74	47,2	42,96	45,60	23,2	24,59	24,97
4	0,00	26,9	28,20	28,09	44,1	44,02	45,26	23,3	24,22	24,96
5	0,00	27,1	28,22	29,52	41,7	43,68	43,90	24,3	24,31	24,94
6	0,00	28,7	27,90	28,95	42,9	44,20	43,96	24,9	24,34	25,26
7	0,38	9,1	10,23	7,99	62,6	59,43	66,06	26,9	25,91	24,87
8	0,43	10,7	9,27	10,76	63,1	60,94	62,84	25,2	25,34	25,11
9	0,45	19,6	23,22	22,15	53,5	44,86	51,90	25,9	25,59	25,03
10	0,78	8,3	7,60	7,12	69,6	67,20	71,42	21,0	21,23	20,56
11	0,90	10,6	8,51	8,47	62,6	62,42	65,35	25,3	25,03	24,93
12	1,03	10,8	5,95	5,16	65,3	68,87	73,26	21,9	19,91	20,69
13	1,24	9,6	7,09	9,71	61,4	61,74	62,63	27,5	26,14	26,37
14	1,46	16,1	13,32	11,34	54,9	56,07	62,90	27,2	25,81	24,43
15	1,48	15,7	10,43	9,59	56,5	58,11	64,59	26,3	25,07	24,64
16	1,67	9,7	10,17	10,12	67,7	62,19	67,98	21,4	21,31	20,94
17	1,82	19,9	21,21	20,47	57,1	49,50	54,39	22,0	24,00	24,06
18	1,91	6,6	4,78	6,59	70,4	66,78	69,12	21,7	23,27	22,96
19	3,13	12,3	6,30	5,52	62,9	61,83	68,21	23,5	24,65	25,00
20	3,56	15,7	17,78	15,94	61,2	53,72	62,58	21,9	20,95	20,77

Tabela 3. Correlação entre os Métodos CG-RMN e CG-FTIR para Aromáticos, Saturados e Etanol.

	Aromáticos	
	Coefficiente de Correlação (R)	Desvio Padrão (SD)
CG-RMN	0,9905	1,33
CG-FTIR	0,9670	2,01
	Saturados	
	Coefficiente de Correlação (R)	Desvio Padrão (SD)
CG-RMN	0,9697	2,63
CG-FTIR	0,9310	3,67
	Etanol	
	Coefficiente de Correlação (R)	Desvio Padrão (SD)
CG-RMN	0,9312	0,67
CG-FTIR	0,8416	1,14

4. Conclusão

Um método rápido e simples por RMN ¹H e CG foi desenvolvido pra medir a concentração de aromáticos, etanol e saturados em gasolina C brasileira, contendo baixo teores de olefinas. As principais vantagens deste método são, o curto tempo de análise por amostra, determinação de todas as concentrações em apenas um experimento de RMN ¹H, não necessitar de pré-tratamento da amostra e o uso de pequenos volumes de amostra (50µL).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, CNPq e Fundunesp.

6. Referências

- MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, v. 75, n. 10, p. 1235-1243, 1996.
- POUCHERT, C. J. *The Aldrich Library of NMR*. 2nd ed., Vol. I e II, 1983.
- SARPAL, A. S., KAPUR, G. S., SINGH, A. P. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ¹H NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*, v. 79, n. 9, p. 1023-1029, 2000.