

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

### CORRELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/EM) NA ANÁLISE DE COMBUSTÍVEIS.

Marcelo Marques da Fonseca, Maria Irene Yoshida e Isabel Cristina Pereira Fortes.

Departamento de Química -ICEx, UFMG. Av Antônio Carlos 6627, Pampulha. CEP:31270-450. Belo Horizonte Minas Gerais. e-mail: [mmfon@terra.com.br](mailto:mmfon@terra.com.br), [mirene@dedalis.lcc.ufmg.br](mailto:mirene@dedalis.lcc.ufmg.br), [fortesic@dedalus.lcc.ufmg.br](mailto:fortesic@dedalus.lcc.ufmg.br)

**Resumo:** A Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, cuja faixa de ebulição varia de 30 a 220°C. Esta composição é função dos tipos de processos utilizados para sua produção. O aumento do consumo deste combustível requer maior controle para garantir a qualidade e segurança da população que fica comprometida pela adulteração por meio de adição de solvente. O monitoramento da qualidade da gasolina é feito, principalmente, pelo ensaio de destilação- ASTM D86. Com o intuito de desenvolver novas metodologias de análise, para permitir a certificação da adulteração do combustível automotivo por comparação com uma amostra padrão, foram realizados estudos para avaliar o comportamento térmico da gasolina automotivo, tipo C (com e sem adulteração), por meio da técnica Termogravimétrica (TG). As mesmas amostras foram analisadas pela técnica CG/EM visando uma correlação entre ambas. As amostras analisadas foram preparadas por adição de 22% de álcool etílico anidro a gasolina padrão produzida pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP) e adulteradas com solventes de diversa naturezas. As curvas TG foram obtidas em equipamento marca SHIMADZU-TGA-50H. Os perfis cromatográficos e os respectivos espectros de massas foram obtidos no equipamento CG/MSQP5050 da Shimadzu. A observação dos dados experimentais mostra um deslocamento da curva TG em relação a curva padrão que são acompanhados respectivamente, de uma modificação nos perfis cromatográficos. A variação ocorre em função do tipo de mistura de solventes utilizada na adulteração e da quantidade adicionada ao combustível.

Palavras-chave: gasolina, termogravimetria, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

**Abstract:** Gasoline is a complex mixture of paraffinic, naphthenic, olephinic and aromatic hydrocarbons, whose ebullition strip varies of 30 to 220°C. Its composition is function of the types of processes used for its production. The increase of the consumption of this fuel requests larger control to guarantee the quality and safety of the population that it is committed for the adulteration by solvent addition. Monitoring of the quality of the gasoline is made, mainly, for the distillation - ASTM D86. This work has as objective to evaluate the thermal behavior of the gasoline automotivo, type C (with and without adulteration) by Thermal analysis (TG, DTG) and to get parameters that allow to certify the adulteration for comparison with the standard curve. Beyond that samples were analyzed by CG/EM seeking a correlation among both. Samples were prepared for addition of 22% of alcohol ethyl anidro to reference gasoline produced by the Gabriel Passos Refinery (REGAP) and adulterated with solvents of several natures. TG curves were obtained in equipment model SHIMADZU-TGA-50H. Chromatographic features and their respective mass spectra were obtained in the equipment CG/MSQP5050 of Shimadzu. The observation of the data experimental exhibition a displacement of the TG curve in relation to the standard sample. Variation happens in function of the type of mixture of solvents used in the adulteration and of the amount added to the fuel.

Word-key: gasoline, thermogravimetric analysis, Gas chromatography –Mass Spectrometry

## 1- Introdução

A gasolina é um combustível derivado do petróleo constituído basicamente por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Os hidrocarbonetos são formados por moléculas de cadeia carbônica pequena – normalmente 4 a 12 carbonos. Além dos hidrocarbonetos e compostos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixa concentração. Sua faixa de destilação varia de 30°C a 220°C podendo variar de acordo com a refinaria em que é produzida.

Nas últimas décadas, o aumento do consumo de combustíveis e derivados de petróleo originou também um crescente número de casos de adulteração do combustível automotivo. A adulteração da gasolina, por meio de adição de solventes, gera prejuízos para o Estado, que deixa de arrecadar impostos e gerar receitas, além de lesar os consumidores. O produto final perde a qualidade necessária para o bom funcionamento da máquina automotiva gerando danos às mesmas e provocando poluição ambiental através de descargas gasosas provenientes da combustão nos motores.

As amostras de gasolina são monitoradas utilizando ensaios previstos nas normas dos Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e normas da American Society Testing and Materials – ASTM e os limites de qualidade do combustível são definidos pela Agência Nacional do Petróleo – ANP. Os ensaios realizados visam quantificar, controlar e avaliar a qualidade da gasolina de acordo com as características necessárias, principalmente aquelas relacionadas à volatilização.

Visando desenvolver metodologias de análise química de combustíveis, validar procedimentos, levantar composição média de combustíveis líquidos dentre outros, iniciamos estudos no intuito de verificar o comportamento térmico da gasolina automotiva através das técnicas de análises térmicas (TG e DTG) e estudar a viabilidade suas aplicações no acompanhamento da qualidade da gasolina e na verificação de adulterações com solventes de diversas naturezas. Além disso, fizemos uma correlação entre estas técnicas e a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

## 2- Parte Experimental

As amostras foram preparadas no laboratório da UFMG utilizando gasolina tipo A fornecida pela PETROBRÁS - Refinaria Gabriel Passos – REGAP. A gasolina automotiva (tipo C) foi preparada adicionando 240 mL de álcool etílico anidro p.a. em 760 mL de gasolina tipo A e identificada como **Amostra Padrão**.

As misturas foram feitas a partir da amostra padrão com querosene iluminante (Q) adquirido comercialmente. As amostras foram identificadas conforme o seguinte exemplo, **TG CG Q20**. Os dois primeiros dígitos identificam a técnica (termogravimetria - TG ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas -MM), os dois subseqüente a amostra (gasolina aditivada - GA e gasolina comum- GC) , o próximo dígito identifica o solvente utilizado como adulterante ( querosene (Q)) e número representa o teor de solvente utilizado como adulterante (0, 2, 4, 6, 10, 20%).

As curvas termogravimétricas foram obtidas na termobalança Shimadzu TGA 50H alimentado com gás nitrogênio UP. O cadinho de amostra é de alumina de 70µL de capacidade com tampa perfurada. Foram realizados estudos preliminares para avaliar a interferência da razão de aquecimento, massa da amostra, fluxo de gás de purga e atmosfera do forno para as amostras de gasolina tipo A e C. Os valores otimizados para as amostras estudadas foram respectivamente: m= 20 mg; razão de aquecimento de 50°Cmin<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>.

Os perfis cromatográficos foram obtidos no modo de impacto eletrônico. As análises foram realizadas no equipamento de CG/EM, modelo CG/MSQP5050 da Shimadzu usando uma coluna capilar de sílica fundida (50m x 0,2 mm; di = 0,2µm, PONA, HP) com dimetilsiloxane como fase estacionária. O gás hélio foi usado como gás de arraste com fluxo de 0,50 mLmin<sup>-1</sup>. Aliquotas de 0,3 µL das amostras foram injetadas no modo split (1:150). A coluna foi mantida a 34°C por 5 min e aquecida a uma taxa de 2°Cmin<sup>-1</sup> até 60°C. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 185°C, a uma razão de aquecimento de 3°Cmin<sup>-1</sup>. Então, a temperatura do forno foi aumentada a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup> até 250°C. A temperatura final foi mantida por 10 min.

O perfil característico das amostras de gasolina conta com mais de 200 picos sendo que foram considerados para efeito de comparação com as demais amostras, os 38 constituintes mais representativos que foram selecionados da seguinte maneira: □ Foram escolhidos aqueles constituintes mais abundantes nas amostras padrão de acordo com seu tempo de retenção e com % de área maior que 0,9%; a identificação dos diversos constituintes presentes tanto nas amostras padrão quanto naquelas adulteradas, foi realizada utilizando-se o banco de dados da biblioteca NIST do software. Foram considerados identificados aqueles constituintes que obtiveram uma semelhança maior igual a 90 %. Além disso, os padrões de fragmentação e os cromatogramas de massas dos diversos constituintes também foram utilizados.

□

### 3- Resultados e Discussões

#### 3.1. Análise Térmica

##### 3.1.1 Gasolina tipo A e C

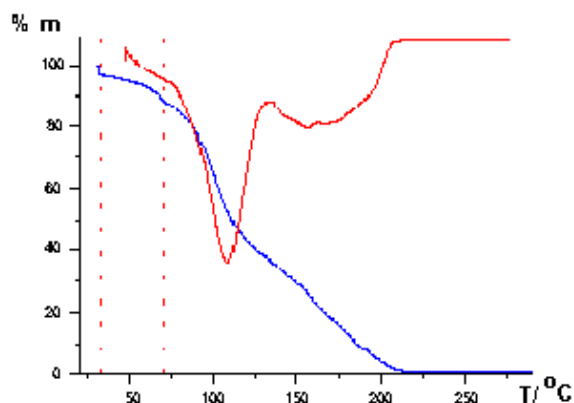


Figura 1- Sobreposição das curvas TG e DTG para gasolina tipo C

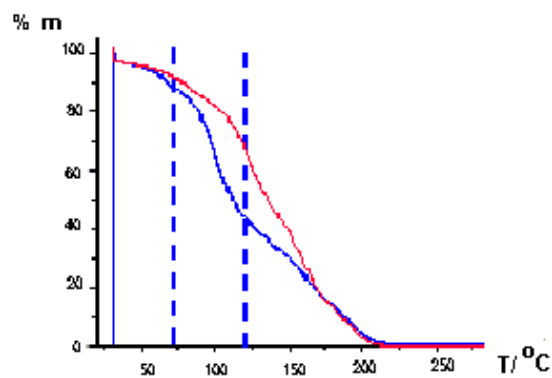


Figura 2. Curva TG para gasolina tipo A(---) e tipo C(—)

A Figura 1 mostra as curvas TG e DTG para a gasolina tipo C onde se nota que a volatilização da amostra ocorre em 2 estágios distintos. No primeiro estágio, entre 30 e 140°C, pode-se observar a superposição de um evento (pouco visível) que ocorre no intervalo entre 30 e 80°C, aproximadamente. Este fato pode ser melhor observado pela curva de DTG. O segundo estágio ocorre no intervalo de 140 a 210°C de modo contínuo e suave. Pela curva DTG este evento é observado como um pico intenso e largo. Observa-se ainda que há uma tendência a superposição com o primeiro evento.

Sobrepondo as curvas TG da gasolina A e C (Figura 2) pode-se observar um aumento na perda de massa da gasolina C, em intervalos menores de temperatura em comparação com a gasolina A. Esta superposição foi provocada pela adição do álcool à gasolina.

A Figura 2 indica que a curva TG para a gasolina tipo C apresenta 3 estágios, identificados pelas linhas pontilhadas. Os dados relativos às curvas TG e DTG para a gasolina tipo C foram agrupados na Tabela 1. Além disso, pode-se associar estas perdas com as frações volatilizadas ao longo do tempo: frações leves (frações volatilizadas no primeiro evento), intermediárias (volatilizadas no segundo evento) e pesadas (volatilizadas no terceiro evento).

**Tabela 1- Dados das curvas TG e DTG para gasolina tipo C**

TG	T °C	Evento	DTG	T °C	Evento
1ª perda de massa	32,8 – 74,1	Volatilização das frações leves	1º Pico	100,5	Volatilização das frações leves e intermediárias
2ª perda de massa	74,1 – 134,5	Volatilização das frações intermediárias			
3ª perda de massa	134,5 – 221,3	Volatilização das frações pesadas	2º Pico	164,7	Volatilização das frações pesadas

##### 3.1.2. Análise da gasolina C adulterada com Querosene

A Figura 3 apresenta as curvas TG das amostras de gasolina misturadas com teores variados de querosene (0, 2, 4, 6, 10, 20 e 100%).

Observa-se nas curvas TG que no terceiro estágio (temperatura aproximada 120°C) há uma perda de massa mais lenta e gradativa fazendo com que a perda máxima ocorra em temperaturas mais elevadas.

A Figura 4 apresenta as curvas DTG em que o terceiro evento fica mais largo evidenciando modificações no comportamento térmico desta fração. Com isto os intervalos de temperatura tornam-se maiores e mais evidentes. O intervalo de temperatura deste evento, em todas as amostras, fica maior indicando que há dificuldade de volatilização dos constituintes desta fração.

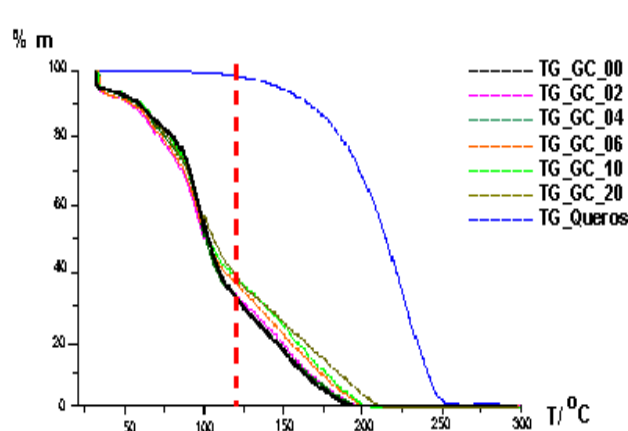


Figura 3 – Curvas TG da gasolina C misturada com querosene

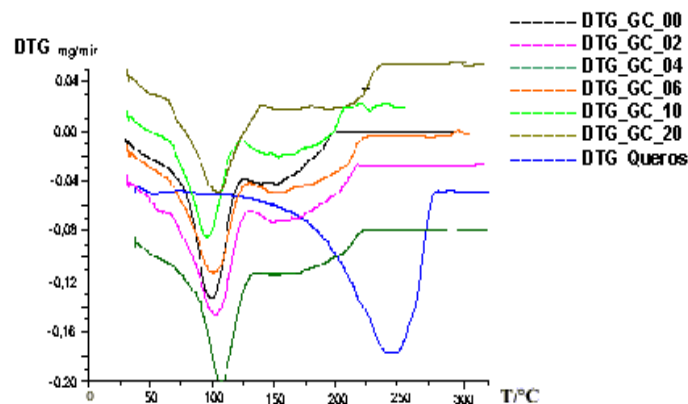


Figura 4 – Curvas DTG da gasolina automotiva misturada com querosene

Os dados obtidos nas curvas TG/DTG são apresentados na Tabela 2. Nota-se que há uma diminuição na perda de massa no segundo estágio e aumento da perda no terceiro estágio em relação à gasolina C. Esta modificação é explicada pela composição do querosene, que é constituído de compostos menos voláteis. As frações mais pesadas têm dificuldade de volatilização tendendo a se acumular no cadinho tornando a perda de massa mais lenta.

A Tabela 2 indica que o intervalo de temperatura da segunda transição diminui e da terceira aumenta. Podemos verificar que a adição de querosene à gasolina provoca modificações no comportamento térmico da gasolina acarretando variações na volatilidade dos constituintes da fração pesada. Esta alteração pode provocar problemas relacionados à detonação do combustível nos motores de combustão, pois as frações mais pesadas tendem a acumular-se nos cilindros.

Tabela 2- Dados das curvas TG/DTG das amostras de gasolina misturadas com querosene

Amostras	1ª perda de massa		2ª perda de massa		3ª Perda de massa	
	%	Intervalo de temperatura (oC)	%	Intervalo de temperatura (oC)	%	Intervalo de temperatura (oC)
GC_00	10,3	31,83-69,3	55,8	69,3 – 126,0	28,3	126,0 – 206,4 °
GC_02	13,3	34,2 – 71,1	45,4	71,1 – 117,0	33,3	117,0 – 205,9
GC_04	11,4	33,7 – 69,7	44,0	69,7 – 109,1	38,8	109,5 – 203,0
GC_06	11,4	34,2 – 69,3	42,9	69,3 – 114,7	39,9	114,7 – 203,1
GC_10	9,9	33,2 – 69,3	43,0	69,3 – 112,3	42,1	112,3 – 209,2
GC_20	13,4	33,7 – 73,5	32,8	73,5 – 129,6	46,9	129,6 – 219,5
Querosene	104,0 – 280,0					

## 3.2. Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

### 3.2.1. Perfil cromatográfico e das amostras

#### Gasolina tipo A e C

As amostras de gasolina tipo A e C foram submetidas à análise por CG/EM. Os cromatogramas totais de íons (TIC) destas amostras foram considerados como referências para que tivéssemos padrões de comparação nos estudos das adulterações de combustíveis. Observa-se que os perfis cromatográficos das duas gasolinas (A e C) são bastante complexos apresentando mais do que 300 picos. Além disso, eles são muito semelhantes sendo marcante a presença do álcool no tempo de retenção igual a 5,6 min.

#### Amostras de gasolina C misturadas com querosene

A Figura 5 apresenta os perfis cromatográficos do querosene e das amostras de gasolina C adulteradas com querosene (GC\_00, GC\_02, GC\_04, GC\_06, GC\_10, GC\_20) onde estão relacionados %A x temperatura da coluna (TC).

Observa-se pelos cromatogramas de íons dos constituintes mais representativos, que o querosene é constituído por compostos que possuem tempo de retenção elevado com a maior parte deles sendo eluídos acima de 100°C.

Conseqüentemente à medida que o teor de querosene aumenta há uma modificação bem marcante no perfil cromatográfico das amostras.

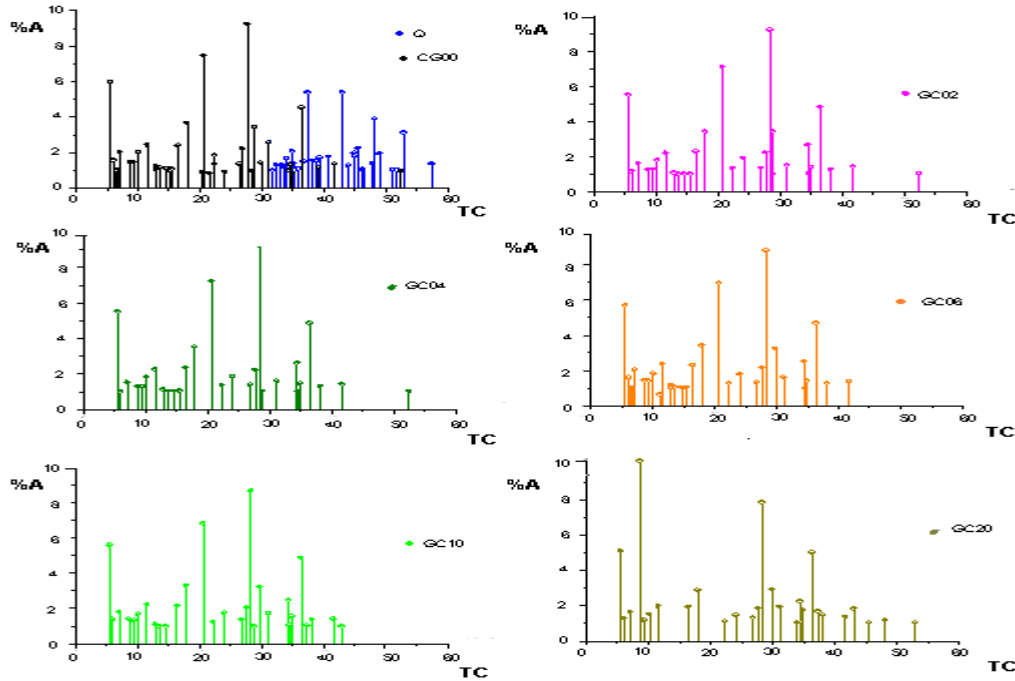


Figura 5- Perfis cromatográficos da gasolina C, querosene e amostras adulteradas com querosene

### 3.2.2. Correlação entre as curvas TG e o perfil cromatográfico das amostras

A termogravimetria é uma técnica que nos permite visualizar a perda de massa (voláteis) à medida que ocorre o aumento gradual da temperatura. Já na técnica de CG/EM, temos a separação de constituintes, a partir de suas respectivas pressões parciais de vapor, que são atingidas ao longo do tempo, através de uma programação de temperatura para o forno. Assim, teremos constituintes eluindo em temperaturas diferentes e conseqüentemente em tempos de retenção diferentes. Estes constituintes são posteriormente identificados por seus respectivos espectros de massa. Devido à complexidade do cromatograma de íons optou-se por selecionar apenas aqueles constituintes mais representativos na composição da gasolina.

Sobrepondo a curva TG (% massa x temperatura) com o cromatograma de íons, gerado pelos constituintes mais representativos da gasolina A (Figura 5), torna-se possível prever a composição dos vapores arrastados em cada uma das amostras de gasolina. A Tabela 3 indica a provável composição do material volatilizado em função de cada evento detectado pela TG.

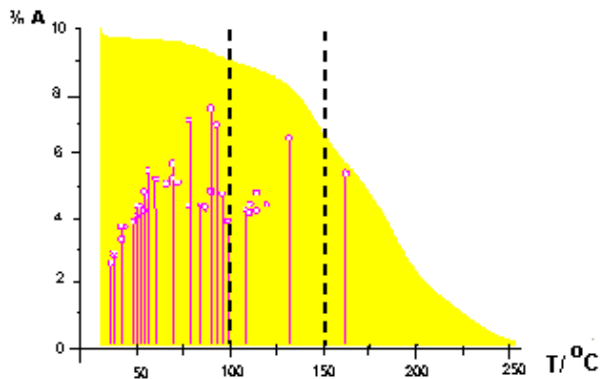


Figura 5 – Superposição da curva TG e cromatograma de íons da gasolina A

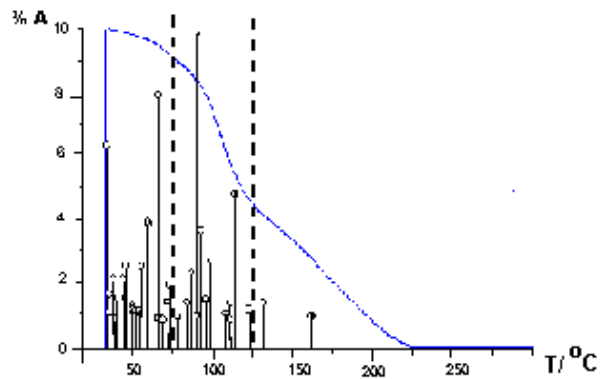


Figura 6– Superposição do perfil cromatográfico em relação à temperatura da coluna com a TG da gasolina C.

O primeiro estágio engloba o maior número de compostos. A temperatura no final do primeiro estágio é , aproximadamente, 100° C e, do segundo, em torno de 150° C.

A Tabela 3 mostra as temperaturas iniciais e finais de cada evento da curva TG associando aos prováveis constituintes volatilizados( apenas os mais representativos; % A > 2, exceto para o terceiro estágio)

A partir das Figuras 5 e 6 e Tabela 3 observa-se que há uma diferença entre as temperaturas iniciais e finais dos eventos para a gasolina A e C o que conseqüentemente leva a diferentes composições nas frações volatilizadas .

#### 4. Conclusão

O resultados mostraram que as técnicas de análise térmica (TG e DTG) são eficientes no estudo da volatilização da gasolina e podem ser utilizadas para a verificação de adulterações no comportamento térmico de combustível mediante a adição de solventes. A associação das técnicas TG e DTG à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas mostrou ser uma ferramenta poderosa no estudo de misturas à gasolina. Esta associação mostrou que também é possível se utilizar a TG para quantificação e identificação das frações dos combustíveis.

**Tabela .3** Prováveis compostos volatilizados( mais representativos) durante os eventos determinados na termogravimetria da gasolina A

Evento	TC (C).	TR (min)	A/H	% Área	m/z	Prováveis compostos
1º Estágio	44	10,117	3,69	2,01	57,05	hexano
	48	11,55	3,89	2,43	56,05	metil ciclopentano
	56	16,38	5,49	2,39	71,10	2-metil 2-hexeno
	60	17,953	5,21	3,62	83,15	metil ciclohexano
	69	20,64	5,74	6,66	91,10	metil benzeno
	78	24,086	4,38	2,05	85,15	octano
	90	27,688	4,83	2,26	91,10	etil benzeno
	90	28,312	7,47	8,73	91,10	1,2-dimetil benzeno
	96	29,876	4,77	3,35	91,10	1,4-dimetil benzeno
2º Estágio	108	34,435	4,27	2,54	105,15	1-etil 2-metil benzeno
Estágio	114	36,48	4,80	4,39	105,15	1,2,3 trimetil benzeno
3º Estágio	162	52,38	5,42	1,03	142,10	2-metil naftaleno

TC = Temperatura da coluna (C); TR = Tempo de retenção (min); A/H = relação da área e altura; % área = área do pico no TIC; m/z = relação massa e carga

#### 5 Referências

- MACKENZIE, R.C. *Termochim. Acta*, v. 28, p. 1, 1979.
- SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4. Ed., Saunders, New York, 1992.
- WENDLANT, W.W.; *Thermal Analysis*; in Chemical Analysis; Elwin, P.J. and Winifordner, J.D.; Editors, V. 19, 3. Ed., John Wiley, New York, 1986.
- Petróleo Brasileiro S/A. *Manual de produtos de petróleo*. Petrobrás, Centro de pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguel de Mello (CENPES), Rio de Janeiro, 1990.
- FONSECA, M. M.; *Estudo da Gasolina e suas Misturas com Solventes através da Técnica de Análise Térmica*. 113f. Dissertação (Obtenção do título de mestre em Química Analítica) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2002.
- YOSHIDA, M.I.; *Cinética e Mecanismo de Reações de Decomposição Térmica no Estado Sólido*. 202f. Tese (Obtenção do título de Doutor em Ciências – Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 1983.
- Petróleo Brasileiro S/A. Glossário do petróleo. (On line); <http://www.petrobras.com.br/portugue/acompanh/arara/gloss.htm>, 2000
- GARCIA, M.. *Normas para elaboração de trabalhos científicos*. Disponível em: <http://www.mgar.vet.br/normas/asptabe.asp>, 2001.