

Cromatografia em Fluido Supercrítico
 Nexis™ GC-2030 – Cromatógrafo a Gás

Determinação do Teor de Aromáticos em Diesel de acordo com a ASTM D 5186

Vinnicius Ferraço Brant^(a); Antônio Augusto Fidalgo Neto^(a); Marcos Albieri Pudenzi^(b)

^(a) Instituto SENAI de Inovação em Química Verde

^(b) Shimadzu do Brasil.

Benefícios do Usuário

- ◆ Combinação de sistema de SFC com detector de ionização em chama (FID);
- ◆ Atendimento a todos os requisitos do método ASTM D5186, tais como a precisão e a linearidade do detector;
- ◆ Alternativa econômica e rápida aos métodos existentes de HPLC de fase normal (ASTM D1319 e ASTM D242).

Introdução

O diesel é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos incluindo hidrocarbonetos não aromáticos, mono e poliaromáticos. A quantidade de compostos aromáticos presente no diesel está diretamente associada ao seu desempenho e vida útil que proporciona ao motor.

Uma vez que o teor de hidrocarbonetos aromáticos pode afetar o índice cetanos do combustível e influenciar nos níveis de emissões atmosféricas, devido à combustão incompleta, a análise do diesel desempenha um papel importante tanto na indústria automóvel como na indústria dos combustíveis.

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) publicou o método D5186 para determinar o teor de aromáticos e aromáticos polinucleares de por cromatografia de fluido supercrítico com detecção por ionização de chama. Este método de ensaio apresenta vantagens, frente aos métodos convencionais, tais como:

- ➔ Exatidão;
- ➔ Não sofre interferência pela coloração do combustível;
- ➔ Rapidez;
- ➔ Enquadrado nos princípios de Química Verde (não geração de resíduos).

Um dos desafios da atualidade é a integração instrumental dos sistemas de SFC com detector FID. Acarretando em problemas de repetibilidade e *carryover*. Esse trabalho aborda esse acoplamento para atender a ASTM 5186.

Condições Analíticas

Para o desenvolvimento foi usado um detector de ionização em chama do sistema *Nexis GC-2030* acoplado a um sistema de cromatografia em fluido supercrítico da série *Nexera UC* composto por:

- Interface - *CBM 20A*
- Bomba - *Nexera UC LC-30AD SF*
- Autosampler - *SIL-30AC*
- Back Pressure - *SFC-30A*
- Forno de Coluna - *CTO-20AC*

Aquisição e tratamento dos dados foi realizada através do software *LabSolutions*.



Figura 1: SFC *Nexera UC* acoplado a detector de ionização em chama

A separação cromatográfica foi realizada utilizando duas colunas Shim-pack UC-X-Sil (250 x 4,6 mm, 5 µm) – (p/n: 227-30515-02). Na saída da coluna foi configurado um sistema de *split* entre a *back pressure* e o FID. Para tal, utilizou-se na entrada do FID um restritor de sílica fundida inerte com 0,15 mm d.i. x 15 cm de comprimento

Tabela 1: Condições Analíticas

SFC Pump <i>Nexera UC LC-30AD SF</i>	CO ₂ Líquido: 99,998% Temperatura: 5° C Vazão: 2,5 mL/min
Autosampler <i>SIL-30AC</i>	Volume de injeção: 0,5 µL
Temperatura da Coluna <i>CTO-20AC</i>	40° C
Back Pressure <i>SFC-30A</i>	Temperatura: 65° C Pressão: 216 bar
FID <i>Nexis GC-2030</i>	Temperatura: 300° C Hidrogênio: 40 mL/min Ar Sintético: 400 mL/min

Resultados

A performance do sistema foi avaliada em termos de: resolução cromatográfica e reprodutibilidade do tempo de retenção dos analitos, exatidão do sinal gerado pelo FID e avaliação da linearidade do detector. Foi empregado material de referência certificado contendo mistura de n-Hexadecano, Tolueno, Tetrahidronaftaleno e Naftaleno.

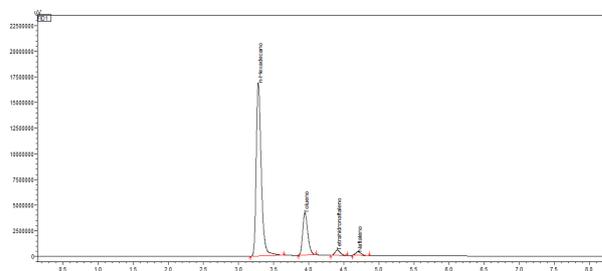


Figura 2: Cromatograma obtido através da injeção do padrão de performance ASTM D 5186

RESOLUÇÃO CROMATOGRÁFICA

A norma ASTM D5186 requisita que a resolução cromatográfica $R_{C16/Tolueno} \geq 4$ e $R_{THN/Naftaleno} \geq 2$.

Tabela 2 – Resoluções obtidas pelo sistema SFC *Nexera UC*

Hexadecano/Tolueno	5,46
Tetrahidronaftaleno (THN)/Naftaleno	2,81

Os resultados indicam resoluções cromatográficas acima das recomendadas por norma.

REPRODUTIBILIDADE

A reprodutibilidade do tempo de retenção foi avaliada após 10 injeções da mistura de referência.

Tabela 3: Reprodutibilidade do tempo de retenção para mistura padrão ASTM D 5186

	n-C ₁₆	Tolueno	THN	Naftaleno
tr _{Médio} (n=10)	3,28	3,95	4,41	4,81
D.P.R. (%)	0,25	0,28	0,30	0,30

A norma exige que a variação dos tempo de retenção não seja superior a 0,5 % para os picos de n-C₁₆ e tolueno. Este critério é importante pois a integração de aromáticos e poliaromáticos nas amostras de diesel é dependente dos tempos de retenção obtidos na injeção da mistura padrão. Os desvios-padrão relativos (RSD) para todas substâncias foram inferiores a 0,4%, atendendo os valores preconizados.

PRECISÃO

A precisão do detector foi aferida através da comparação da resposta do FID com a resposta teórica de carbono unitário. Os fatores de resposta relativos ao n-hexadecano (FRR) foram calculados para cada um dos componentes da mistura de desempenho. O FRR medido para cada componente deve situar-se a ± 10 % do valor teórico quando se assume que a resposta do FID se aproxima resposta teórica do carbono unitário. Os valores calculados da FRR situam-se dentro destes limites, como resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados do teste de precisão do FID. Fatores de resposta relativos da mistura de performance (valores médios de 10 injeções)

	Limite de aceitação	Resultado (n=10)
FRR _{Tolueno}	1,075 \pm 0,1075	1,0354
FRR _{THN}	1,070 \pm 0,1070	1,0010
FRR _{Naftaleno}	1,104 \pm 0,1104	1,1483

LINEARIDADE

A averiguação da linearidade do detector foi realizada utilizando uma amostra de diesel puro e duas soluções diluídas contendo, nominalmente, diesel e n-C₁₆ nas proporções de 1:1 e 1:3, de acordo com a seção 9 da norma ASTM D 5186.

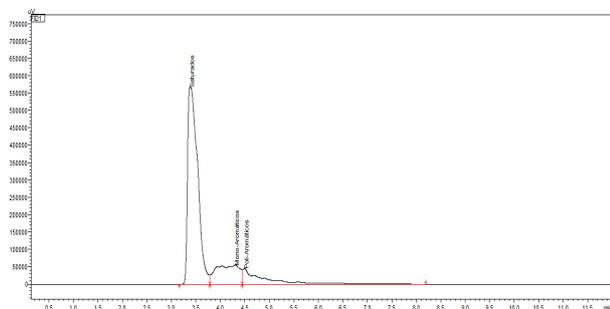


Figura 5: Cromatograma da amostra de diesel puro

A checagem da linearidade é feita em termos de n-hexadecano (n-C16), pois esse tende a exceder o range linear do FID.

A Tabela 5 apresenta o teor aromático da amostra de diesel pura e com suas diluições pesadas. A diferença entre os valores medidos e os valores esperados estão dentro dos limites de repetibilidade indicados no item 13.1.1 do método ASTM D 5186, indicando a performance linear do detector de ionização em chama

Tabela 5: Teor de aromáticos na amostra de diesel

Diluição	Teor de aromáticos Medido (% massa)	Teor de aromáticos Esperado (% massa)	Desvio (% massa)
Puro	20,8	-	-
1:1	10,5	10,3	0,2
1:3	4,9	4,5	0,4

Conclusões

O sistema de *Nexera UC* acoplado a sistema *Nexis GC-2030* ambos da Shimadzu cumpre todos os requisitos da norma ASTM D5186 para a determinação de aromáticos no diesel.

A alta performance do acoplamento permitiu não só o atendimento à norma ASTM como a disponibilização de uma metodologia de análise de diesel sintonizada com os princípios da Química Verde já que não faz uso de qualquer solventes e não promove a geração de resíduos.

Referências

American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D5186-03 (2009), Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels By Supercritical Fluid Chromatography.



Shimadzu do Brasil Comércio Ltda.

www.shimadzu.com.br

Apenas para uso em pesquisa. Não deve ser usado em procedimentos de diagnóstico.

Esta publicação pode conter referências de produtos que não estão disponíveis na sua região. Entre em contato conosco para verificar a disponibilidade.

Marcas e nomes comerciais de terceiros podem ser usados nesta publicação para se referir às entidades ou seus produtos / serviços, sejam eles ou não são usados com o símbolo de marca comercial "TM" ou "®". A Shimadzu não possui qualquer interesse de propriedade em marcas registradas e nomes comerciais que não sejam os próprios.

O conteúdo desta publicação é baseado nas informações disponíveis para a Shimadzu na data de publicação ou antes dela, fornecido sem garantia de qualquer tipo, e está sujeito a alterações sem aviso prévio. A Shimadzu não assume qualquer responsabilidade ou obrigação por qualquer dano, direto ou indireto, relativa à utilização desta publicação.