

IMPORTÂNCIA DAS MOLÉCULAS AROMÁTICAS NA FLUORESCÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS

A. S. do NACIMENTO¹, V. M. TEIXEIRA¹, G. A. L. PEREIRA², A. FONTES³,
L. STRAGEVITCH¹, B. S. SANTOS⁴ e E. S. LEITE¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Biofísica e Radiobiologia

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Ciências Farmacêuticas

E-mail para contato: aquiles.sn@gmail.com

RESUMO – Atualmente, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a obrigatoriedade de adição de marcadores a determinados derivados de petróleo. Entretanto, estes marcadores são importados e pesquisas vêm sendo desenvolvidas para obtenção de marcadores nacionais competitivos, o que caracteriza uma importante área da Engenharia de Materiais. Certas propostas de marcadores nacionais são baseadas em marcadores coloridos decorrentes do fenômeno de fluorescência. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas de fluorescência dos principais combustíveis derivados de petróleo, por estes serem os solventes em que os marcadores podem ser aplicados. Contudo, os combustíveis fósseis são resultantes de frações do petróleo que contém misturas de moléculas orgânicas alifáticas, aromáticas e compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Percebeu-se que os hidrocarbonetos alifáticos, que representam a maior parte desses líquidos e são tão importantes para a combustão, não possuem fluorescência intrínseca, como esperado pela literatura. Já as moléculas aromáticas, presentes em menor quantidade nos combustíveis e muitas vezes tratadas como impurezas, possuem fluorescência na região da luz visível. Desvendar quais as principais moléculas aromáticas responsáveis pela fluorescência de cada combustível é um desafio, considerando-se a alta complexidade dessas misturas orgânicas.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis derivados de petróleo, como diesel, gasolina e querosene, podem ser considerados materiais líquidos. Assim, sua caracterização óptica por espectroscopia pode ser importante para diversas aplicações. A espectroscopia de fluorescência pode ser utilizada para determinação de teor de contaminantes como o enxofre em diesel, o que tem aplicações ambientais e no monitoramento deste combustível (Oliveira *et al.*, 2006). Outra aplicação importante é no desenvolvimento de novos materiais marcadores de derivados de petróleo. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis atualmente regula e monitora vários setores da cadeia do petróleo e seus derivados. No contexto da adição de marcadores, a

ANP estabelece algumas diretrizes a determinados solventes e derivados de petróleo de acordo com a Resolução ANP nº 13 de 9.6.2009 [www.anp.gov.br, acesso em 25/04/2014]. Propostas nacionais de marcadores vêm sendo desenvolvidas e utilizam a marcação por emissão de cor através do fenômeno de fluorescência. Além disso, todo petróleo é fluorescente devido principalmente à fração de asfaltenos, que são moléculas aromáticas de muitos anéis conjugados. A fluorescência do “óleo da pedra” tem sido usada na descoberta de novos poços, no monitoramento ambiental e em situações de acidentes ou operações de rotina (Bragagnolo *et al.*, 2002).

Vale ressaltar que o acervo de informações disponíveis na literatura sobre as propriedades ópticas da fluorescência do petróleo e seus derivados é limitado. Os trabalhos existentes em geral não relacionam diferentes combustíveis entre si (Brahmachari *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2006; Corgozinho, 2009; Cotta *et al.*, 2009; Divya e Mishra, 2007; Eliáš *et al.*, 2013; Fanetti *et al.*, 2011; Guimarães *et al.*, 2008; Hiraoka e Hamill, 1973; Lechel *et al.*, 2010; Litani-Barzilai *et al.*, 1997; Magri *et al.*, 2009; Martins, 2001; Mutai *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2011; Pantoja, 2010; Schwarz e Wasik, 1976; Yamagushi e Higashi, 1990).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o perfil de fluorescência de combustíveis derivados de petróleo, detectando possíveis moléculas responsáveis por esta fluorescência, dentre as diversas moléculas orgânicas que constituem esses materiais, de acordo com a Figura 1.

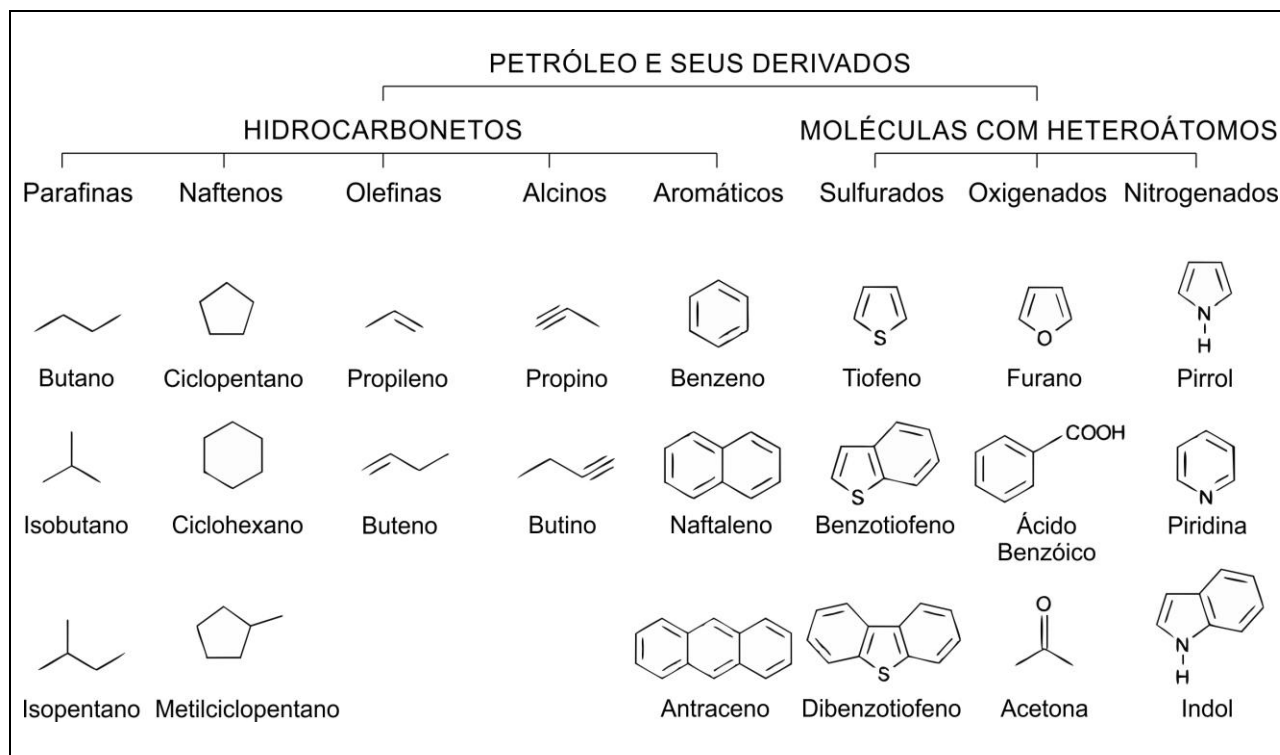


Figura 1 – Exemplos de moléculas orgânicas presentes nas frações do petróleo e seus derivados, classificadas segundo Fahim *et al.* (2012).

2. METODOLOGIA

Os seguintes solventes derivados de petróleo foram estudados: aguarrás (Coral); diesel S-10; gasolina aditivada; gasolina comum; querosene comercial; tolueno (Sigma Aldrich). Adicionalmente, o biocombustível etanol também foi estudado. Todos os combustíveis foram adquiridos em Postos BR da Região Metropolitana do Recife. Estes solventes foram analisados individualmente a partir de amostras puras e diluídas em tolueno nas concentrações de 1:10 e 1:100 (v:v) (solvente puro:tolueno).

Os espectros de emissão de cada amostra pura e respectivas diluições foram obtidos por um Espectrofluorímetro de marca Perkin Elmer LS55, usando-se comprimentos de onda de excitação de 350, 365, 380 e 420 nm, com fendas de 10 e 4 nm. Em seguida, os dados foram posteriormente analisados com o Software Origin 8.0 (<http://www.originlab.com/>, acesso em 25/04/2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um espectro de fluorescência de uma amostra de material líquido corresponde ao espectro de emissão eletrônica no UV-Visível quando esta amostra é excitada em um comprimento de onda específico. Os gráficos ilustrados na Figura 2 correspondem aos espectros de fluorescência das moléculas benzeno, naftaleno e antraceno (Figura 1), que são alguns dos principais compostos aromáticos encontrados nos combustíveis fósseis. Esses espectros estão de acordo com a literatura (Hiraoka e Hamill, 1973; Martins, 2001). Percebe-se que o benzeno tem um perfil espectroscópico apresentando uma única banda de fluorescência entre 250 e 400 nm, o naftaleno apresenta um perfil com bandas entre 300 e 350 nm e o antraceno apresenta três bandas entre 350 e 450 nm. A maior complexidade do perfil de bandas do antraceno é esperado pois esta molécula tem mais anéis aromáticos em sua estrutura.

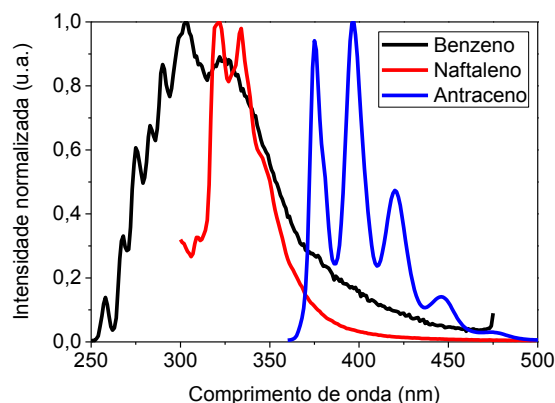


Figura 2 – Espectros de emissão de compostos aromáticos diluídos em ciclohexano utilizando-se os comprimentos de onda de excitação de 255 nm para o benzeno, 286 nm para o naftaleno e 376 nm para o antraceno (<http://www.fluorophores.tugraz.at/>, banco de dados aberto, acesso em 25/04/2014).

Os espectros obtidos para os solventes puros estão ilustrados na Figura 3. Percebeu-se que determinados comprimentos de onda de excitação favoreceram uma maior fluorescência de determinados solventes derivados de petróleo em detrimento de outros. O comprimento de onda de excitação mais utilizado para obtenção da fluorescência da gasolina segundo a literatura tem valor em torno de 365 nm (Litani-Barzilai *et al.*, 1997). Neste valor, observou-se a seguinte ordem crescente de intensidade de fluorescência: álcool < aguarrás < querosene < gasolina comum < gasolina aditivada. Esta ordem pode ser explicada pelo crescente número de moléculas fluorescentes presentes nestes solventes, que são misturas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e também contém impurezas como compostos de enxofre e nitrogênio. Como esperado, usando-se o comprimento de onda de excitação de 420 nm, a gasolina praticamente não apresentou fluorescência, provavelmente pelo fato dos seus grupos cromóforos não serem excitados neste comprimento de onda específico. Portanto, quando moléculas presentes nas frações destiladas do petróleo são excitadas em comprimentos de ondas diferentes, apresentam comportamentos espectrais também diferentes. Particularmente, comparando o espectro da gasolina comum da Figura 3.b excitada em 365 nm com o trabalho da literatura de Litani-Barzilai *et al.* (1997) que apresenta espectros de emissão de 22 diferentes amostras de gasolina excitadas em 355 nm, observou-se forte semelhança dos máximos de emissão de fluorescência nos comprimentos de onda, ambos em torno de 385, 405 e 430 nm. Além disso, ao se comparar o espectro da gasolina comum na Figura 3.b com comprimentos de onda de fluorescência com valores em torno de 365, 400 e 425 nm com o espectro do antraceno na Figura 2, notou-se que o padrão das bandas de fluorescência do antraceno é muito similar ao da gasolina, com máximos de emissão em torno de 375, 397 e 422 nm. O antraceno apresenta 14 carbonos em sua constituição e está presente nas frações de nafta leve e nafta pesada que constituem a gasolina, além do querosene e diesel. Portanto, esta molécula muito provavelmente exerce forte influência na fluorescência desse combustível.

A Figura 4 mostra os espectros de emissão dos solventes diluídos em tolueno nas proporções 1:10 e 1:100 de volume de solvente por volume de tolueno, excitados em 365 nm. O tolueno foi utilizado para realizar as diluições por se tratar de um líquido puro, constituído por metil-benzeno, e não possuir compostos aromáticos fluorescentes (Corgozinho, 2009). Como esperado o comportamento dos espectros para cada solvente diluído seguiu a mesma ordem crescente de quando puros, apenas tendo suas intensidades de fluorescência bruscamente reduzidas a cada diluição. Por exemplo, para a gasolina comum, a intensidade máxima da banda de fluorescência da amostra pura foi de aproximadamente 400 unidades arbitrárias de fótons emitidos (u.a.). Ao ser diluída em tolueno, a intensidade da fluorescência foi reduzida para 150 u.a. e ao ser novamente diluída diminuiu para apenas 30 u.a. Vale ressaltar que para as diluições acima de 1:100, algumas amostras tiveram sua detecção comprometida e por isso foram retiradas dos resultados, correspondendo a fluorescência nula.

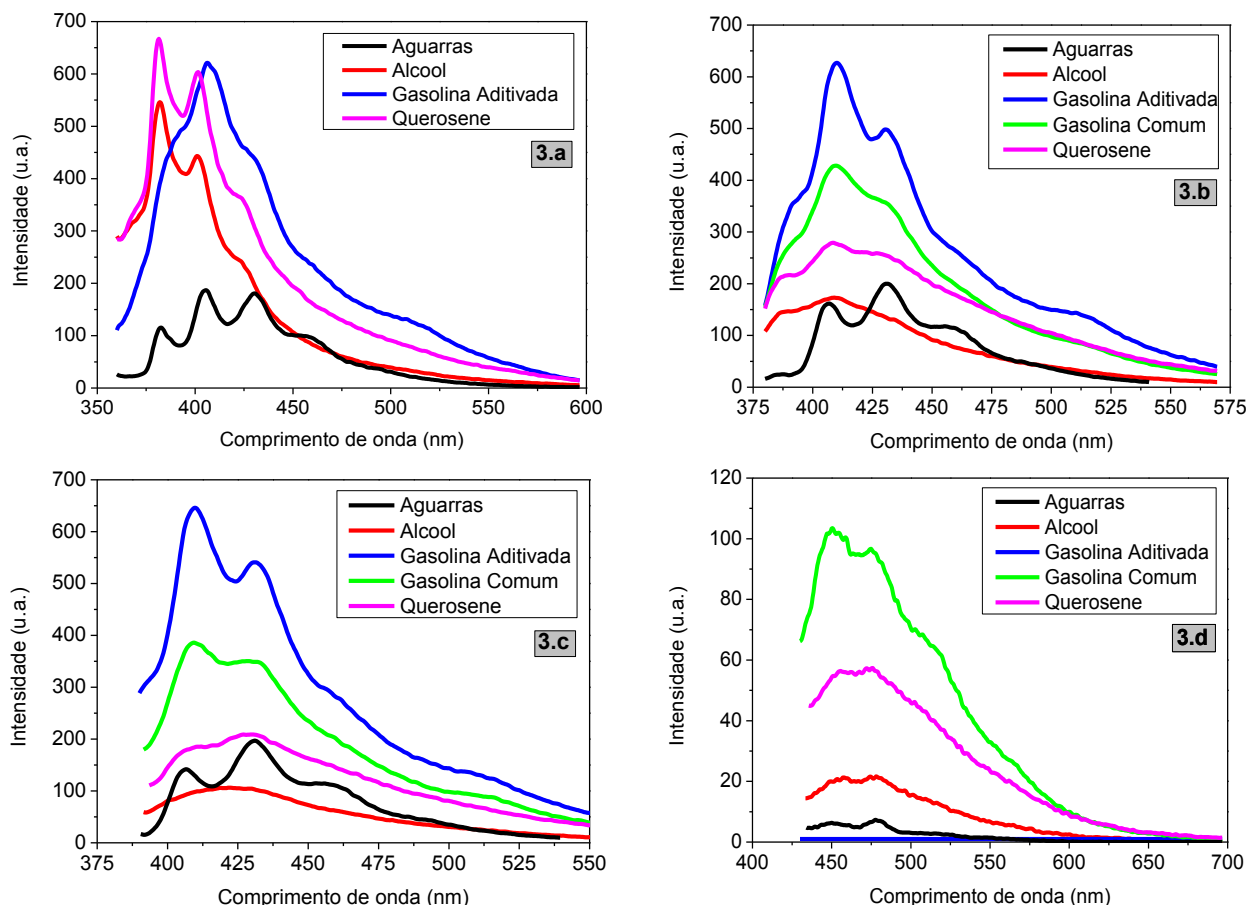


Figura 3 – Espectros de emissão dos solventes puros utilizando-se o comprimento de onda de excitação de (a) 350 nm, (b) 365 nm, (c) 380 nm e (d) 420 nm. Observação: O espectro da gasolina comum na Figura 3.a foi retirado por apresentar intensidade alta, acima da escala detectável.

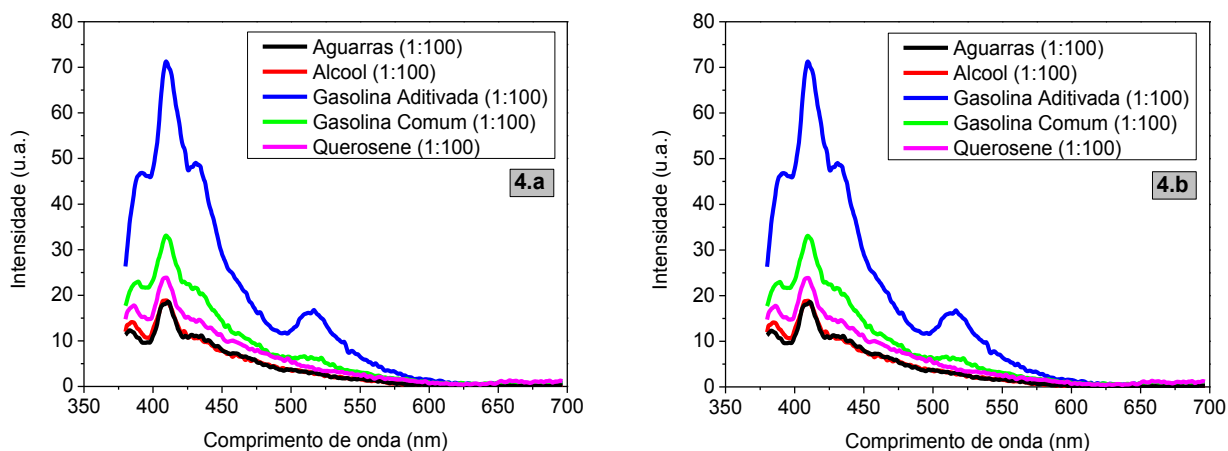


Figura 4 – Espectros de emissão dos solventes diluídos na proporção de (a) 1:10 e (b) 1:100 de tolueno utilizando-se o comprimento de onda de excitação de 365 nm.

A fluorescência do diesel S-10 puro, com teor de enxofre reduzido, pode ser observada na Figura 5.a. As fendas usadas no fluorímetro foram modificadas de 10-4 para 5-2,5 (nm) para melhorar a visualização dos espectros. Notou-se que dependendo da excitação, seu espectro sofreu modificações. Também observou-se que na Figura 5.b o diesel apresentou comportamento diferente dos demais solventes ao ser diluído em tolueno, no caso uma intensidade de fluorescência maior que a observada para seu espectro quando puro. Este fenômeno pode ser explicado pela teoria da espectroscopia, decorrente de sua alta densidade ótica, que proporciona uma absorbância elevada. Assim, com uma absorbância elevada não se consegue excitar a amostra de forma apropriada, pois a luz incidente tem uma parte absorvida e outra desviada e com isso a medida de sua fluorescência fica prejudicada. Assim, quanto maior a densidade ótica, menor a quantidade de luz que atravessa a amostra (Skoog, 2009).

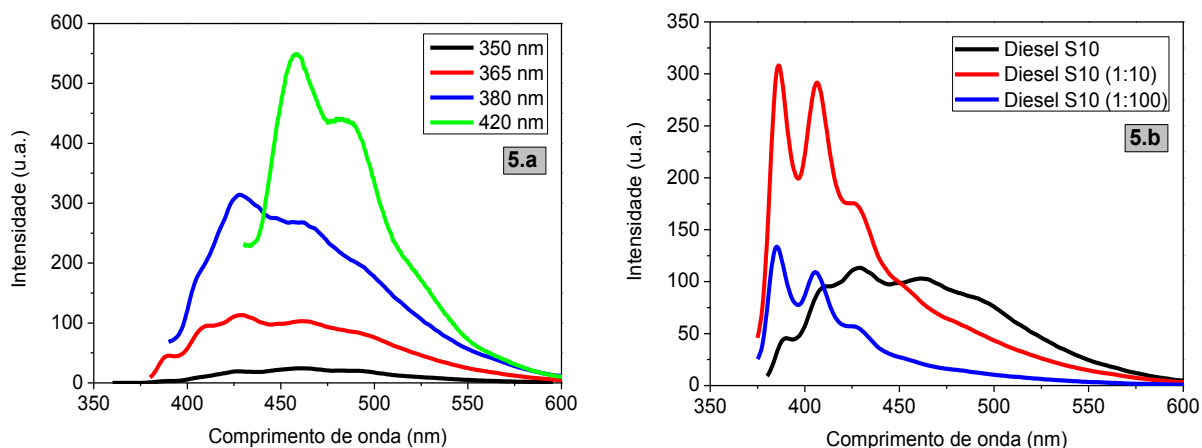


Figura 5 – (a) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras para os comprimentos de onda de 350 nm, 365 nm, 380 nm e 420 nm. (b) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras e diluídas nas proporções de 1:10 e 1:100 excitadas em 365 nm.

4. CONCLUSÕES

Nos ensaios realizados observou-se a ocorrência de maior intensidade de fluorescência dos derivados de petróleo mais leves para os mais pesados provenientes possivelmente pela presença de hidrocarbonetos aromáticos. Notou-se que dependendo do comprimento de onda de excitação, os espectros sofreram modificações consideráveis, como esperado. Para o comprimento de onda de excitação de 365 nm, os dois tipos de gasolinas estudadas apresentaram fluorescência intensa, praticamente idêntica a da molécula de antraceno. As bandas de emissão observadas no tolueno, álcool, aguarrás, querosene, gasolina comum e gasolina aditivada aumentaram de intensidade, respectivamente. Já para os espectros realizados com amostras diluídas, o comportamento para cada solvente seguiu o padrão inicial de quando puros. Em geral, quanto maior a diluição em tolueno, menor ficou a intensidade do máximo de emissão de fluorescência da banda dos solventes. Entretanto, se a concentração de moléculas aromáticas for muito intensa, como no caso do diesel, a fluorescência pode aumentar com sua diluição num solvente não fluorescente.

Conclui-se que a espectroscopia em solventes derivados de petróleo é complexa, especialmente pelo fato desses solventes serem misturas de diversos compostos orgânicos. Encontrar os melhores parâmetros para a realização de cada medida é fundamental para o sucesso do método em qualquer aplicação. Além disso, as técnicas espectroscópicas eletrônicas utilizando fluorímetro são rápidas, eficientes e não degradam as amostras. Portanto, diversas aplicações podem ser desenvolvidas utilizando-se fluorescência.

6. REFERÊNCIAS

- BRAGAGNOLO, G. M.; MAZZOCHIN, L. F.; GUEDES, C. L. B.; SCARMÍNIO, I. S. Intemperismo fotoquímico de petróleo colombiano: análise por fluorescência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS). Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 2002.
- BRAHMACHARI, S.; DEBNATH, S.; DUTTA, S.; DAS, P. K. Pyridinium based amphiphilic hydrogelators as potential antibacterial agents. *Beilstein J. Org. Chem.*, v. 6, p. 859–868, 2010.
- CHEN, M.; FENG, Y.; WANG, L.; ZHANG L.; ZHANG J. Study of palladium nanoparticles prepared from water-in-oil microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Shanghai*, v. 281, p. 119–124, 2006.
- CORGOZINHO, C. N. C. Utilização de Técnicas Espectrofluorimétricas e Quimiométricas na Análise de Biodiesel e de suas Misturas com Óleo Diesel. Tese de Doutorado em Ciências. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. O. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Quím. Nova*, v. 32, no. 8, São Paulo, 2009.
- DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: A comparative study. *Analytica Chimica Acta, India*, v. 592, p. 82–90, 2007.
- ELIÁŠ, Z.; LUNÁK JR., S.; VYNUCHAL, J.; LYCKA, A.; PADELKOVÁ, Z.; HRDINA, R. Structure, absorption and fluorescence of (bi)thiophene substituted methyldene-pyrrolinones. *Journal of Molecular Structure*, p. 10 43–1051, 2013.
- FAHIM, M. A.; AL-SAHHAH, T. A.; ELKILANI, A. S. *Introdução ao refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Elsevier, 2012.
- FANETTI, S.; CITRONI, M.; BINI, R. Pressure-Induced Fluorescence of Pyridine. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 12051–12058, 2011.

GUIMARÃES, J. R.; AMAZONAS, J. G.; JUNIOR, C. A. B. S.; MELO, C. P.; LAKS, B.; NERO, J. D. On the fluorescence of pyrrole derivative oligomer. *Materials Science and Engineering C*, v. 28, p. 1076–1081, 2008.

HIRAOKA, K.; HAMILL, W. H. Luminescence Emission and Excitation Spectra of Benzene and Alkane Thin Films under Slow Electron Impact at 77°K. *J. Phys. Chem.*, v. 77, n. 13, 1973.

LECHEL, T.; BRÜDGAM, I.; REISSIG, H. U. Preparation of pyridine-3,4-diols, their crystal packing and their use as precursors for palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Beilstein J. Org. Chem.*, v. 6, n. 42. 2010.

LITANI-BARZILAI, I.; SELAB, I.; BULATOVA, V.; ZILBERMANB, I.; SCHECHTERA, I. On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. *Analytica Chimica Acta, Israel*, v. 339, p. 193-199, 1997.

MAGRI, R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Comportamento fotofísico do antraceno em sistemas micro-heterogêneos argilasurfactantes-íons metálicos. *Eclet. Quím.*, v. 34, n. 4, São Paulo, 2009.

MARTINS, T. D. Fotofísica de Hidrocarbonetos Aromáticos Condensados em Matrizes Poliméricas Vinílicas – Mecanismo de Alargamento Espectral. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001.

MUTAI, T.; CHEON, J. D.; TSUCHIYA, G.; ARAKI, K. 6-Amino-2,2':6',2''-terpyridines as highly fluorescent compounds-effect of the number of pyridine rings on fluorescence properties. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* v. 2, p. 862–865, 2002.

OLIVEIRA, D.; BABA, K.; TEIZER, W.; KASAI, H.; OIKAWA, H.; NAKANISHI, H. Stopped-Flow Studies of the Formation of Organic Nanocrystals in the Reprecipitation Method. *Nanocrystal*, p. 165-184, 2011.

OLIVEIRA, T. S.; MANTOVANI, G. L.; WEBER, M. B.; MELO, C. V. P.; CASTRO, E. V. R. Determinação de enxofre em diesel por fluorescência na região do ultra-violeta e verificação da viabilidade na determinação em petróleo. LABPETRO, Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

PANTOJA, A. P. Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.

SCHWARZ, F. P.; WASIK, S. P. Fluorescence Measurements of Benzene, Naphthalene, Anthracene, Pyrene, Fluoranthene, and Benzo[e]pyrene in Water. *Analytical Chemistry*, v. 48, n. 3, 1976.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre: Editora Bookman, 6ª edição, 2009.

YAMAGUCHI, H.; HIGASHI, M. Anomalous fluorescence spectrum of azuleno[1,2-b]pyrrole. *Spectrochimica Acta*, v. 46A, n. 12, p. 1719-1720, 1990.