

ANÁLISE DE DERIVADOS DO PETRÓLEO POR CROMATOGRAFIA A GÁS COMPREENSIVA BIDIMENSIONAL (GCXGC)

Resumo

A cromatografia a gás compreensiva bidimensional (GCxGC) é uma técnica capaz de separar os componentes de uma amostra complexa em um plano de retenção, segundo suas volatilidades e polaridades. A natureza ortogonal desta técnica de separação é garantida pelo emprego de duas colunas com mecanismos de retenção diferentes, de maneira que as propriedades físicas e físico-químicas dos analitos, tais como ponto de ebulição e estrutura/polaridade, atuam de maneira independente durante a separação nas duas colunas. Esta característica representa grande vantagem para a análise de misturas complexas contendo famílias de compostos homólogos, uma vez que esses compostos são alinhados no plano de retenção segundo perfis muito organizados e reconhecíveis, tornando sua identificação muito mais fácil e confiável. Neste trabalho, algumas amostras petroquímicas foram analisadas para a caracterização de grupos. O software empregado no tratamento dos dados cromatográficos, HyperChrom Data System, mostrou-se adequado às análises qualitativa e quantitativa de grupos em misturas complexas de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Cromatografia a gás bidimensional, análise de derivados do petróleo, análise de hidrocarbonetos

*Daniela Cavagnino,
Giacinto Zilioli e
Sorin Trestianu*

Thermo Electron Corporation,
Milan, Italy

Correspondência para:
Nova Analítica Imp. Exp. Ltda.
R. Assungui, 432
CEP 04131-000. São Paulo.
SP
Fone (11) 2162-8080
E-mail:
analitica@novanalitica.com.br

Summary

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) is a powerful technique capable to separate compounds in a retention plane according to their volatility and polarity. The orthogonal nature of this separation technique is ensured by using two columns having different retention mechanism so that the physical and chemical-physical properties of the analytes such as boiling point and shape/polarity act independently during the separation in the two columns. This feature is particularly advantageous with complex mixtures containing families of homologous compounds since they results aligned into the retention plane in very organized and recognizable patterns, making their identification much easier and reliable.

In this work, some petrochemical samples have been analyzed for group characterization.

The capabilities of HyperChrom Data System have been shown for qualitative and quantitative group-type analysis for complex hydrocarbons mixtures.

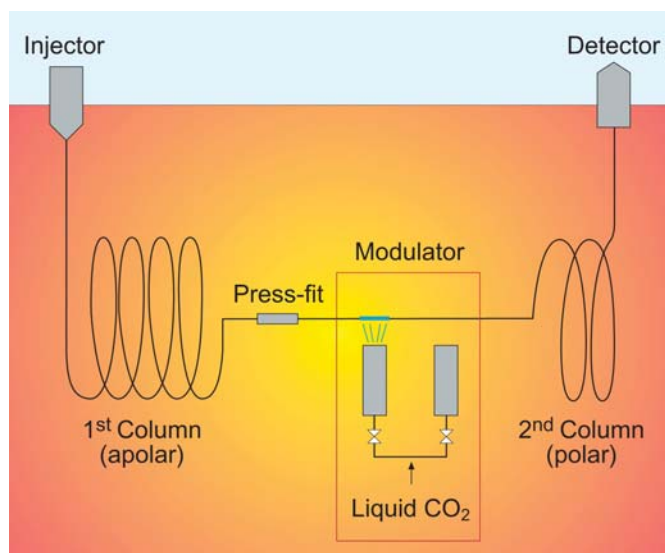
Keywords: Two-dimensional gas chromatography, petrochemical analysis, hydrocarbon analysis

Introdução

Recentemente, a cromatografia a gás compreensiva em 2D (GCxGC) tem atraído a atenção dos cromatografistas envolvidos com análises de matrizes complexas. A primeira descrição desta técnica na literatura foi feita há 14 anos (1), e desde então, o número de trabalhos publicados sobre aplicações da GCxGC cresceu rapidamente (2).

Na cromatografia a gás compreensiva em 2D, duas colunas com fases estacionárias diferentes, uma apolar e outra polar,

são conectadas em série. Cada pico que elui da primeira coluna (primeira dimensão) é "fatiado" em diversas porções por um modulador térmico, e cada uma destas porções é introduzida na segunda coluna (segunda dimensão). A transferência de um pico da primeira para a segunda coluna, e a separação na segunda coluna são muito rápidas, graças aos tempos de modulação da ordem de poucos segundos e ao emprego de colunas *narrow-bore* curtas na segunda dimensão (tipicamente com 0,1-0,18mm



Representação esquemática da instalação das duas colunas cromatográficas e do modulador com dois jatos de CO₂

d.i. / 1-2m). As especificações da segunda coluna, acompanhadas por velocidades lineares do gás de arraste muito altas, resultam em poucos pratos teóricos, o que não representa uma limitação para a resolução da análise, uma vez que a coluna da segunda dimensão deve separar, a cada vez, apenas poucos picos que coeluem em cada porção de um pico da primeira coluna.

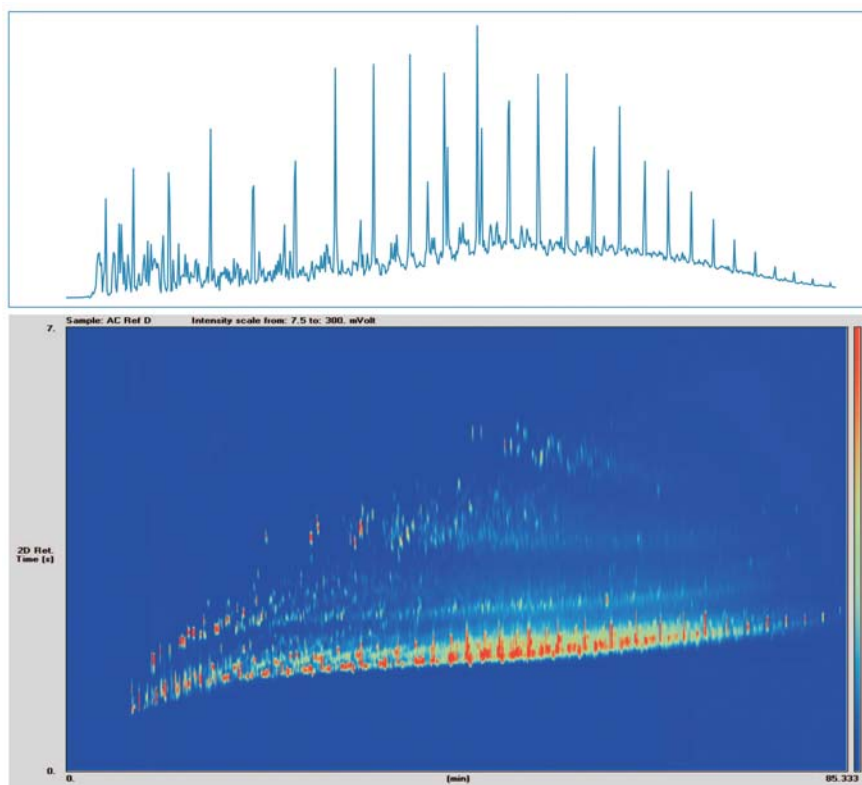
A modulação térmica envolvida na separação por GCxGC

origina diversos picos rápidos. Após a integração de todos estes picos rápidos, a quantificação de cada analito implica no reconhecimento dos picos pertencentes ao mesmo composto e na soma de suas áreas. De fato, a interpretação dos resultados gerados pela GCxGC requer um tratamento de dados mais sofisticado que a cromatografia a gás convencional, a ser realizado por um software dedicado a esta técnica. O tratamento de dados mais comum é a construção de um plano no qual um eixo representa a separação na primeira coluna e o outro eixo a separação na segunda coluna. Curvas de nível coloridas representam as intensidades dos sinais. Uma terceira dimensão pode ser adicionada opcionalmente, sendo o eixo z proporcional à intensidade do sinal.

Como vantagens, a GCxGC apresenta um poder de separação consideravelmente superior ao da cromatografia capilar convencional, e maior sensibilidade devido aos seus picos estreitos. A GCxGC permite ainda uma melhor identificação dos componentes de uma amostra, uma vez que cada pico é caracterizado por dois tempos de retenção.

As misturas complexas de hidrocarbonetos são amostras adequadas para demonstrar o grande poder de separação da técnica GCxGC, assim como sua capacidade de gerar cromatogramas com perfis altamente organizados no plano de retenção bidimensional (3).

A indústria petroquímica está obtendo grandes vantagens com o emprego desta técnica na caracterização de grupos de compostos, ao invés da análise detalhada de cada componente da mistura. Enquanto que o número total de compostos contidos em uma fração



1D reconstructed chromatogram

Injection mode: 0.4µl Split ratio 400:1
 Column set: 1D: RTX-1
 30m x 0.32mm i.d.
 0.25µm df
 2D: DB17
 0.8m x 0.1mm i.d.
 0.1µm df
 Oven: 60°C (1 min isotherm)
 to 310°C at 3°C/min
 Fast FID
 Sampling Rate: 200Hz
 Modulation
 Time: 7s

Análise de fração do petróleo (ref ASTM D2887) por GCxGC e cromatograma reconstruído em 1D

modulador criogênico com dois jatos de CO₂, totalmente controlado pelo cromatógrafo (5) (Figura 1). A eletrônica integrada do sistema permitiu sincronizar a modulação com a frequência de aquisição de dados. O cromatógrafo foi também configurado com um injetor split/splitless e detector de ionização de chama com frequência de aquisição de até 300 Hz. Para a injeção automática das amostras foi empregado o amostrador automático AI3000 da Thermo Electron.

A aquisição e o tratamento dos dados analíticos foram feitos com o HyperChrom Data System. O cálculo do conteúdo relativo de grupos diferentes de hidrocarbonetos foi feito graficamente colocando os compostos homólogos em um mesmo quadro. Esta operação é facilitada graças à capacidade da técnica GCxGC de agrupar compostos homólogos em perfis organizados que podem ser facilmente identificados. Na prática, quando um quadro é aberto ao redor de um grupo de compostos no cromatograma, uma tabela com os compostos pertencentes a esse grupo é criada. Automaticamente, as áreas de todos os picos dentro deste quadro são somadas resultando na área total. O conteúdo relativo de cada grupo de compostos na amostra é expresso como % em área.

Dois jogos de colunas foram utilizados na maioria das análises realizadas:

A) Coluna da 1° dimensão: RTX-5 com 30m / 0,32mm d.i. / 0,25mm de espessura de filme

Coluna da 2° dimensão: BPX-50 com 0,8m / 0,1mm d.i. / 0,1mm de espessura de filme

B) Coluna da 1° dimensão: RTX-1 com 30m / 0,32mm d.i. / 0,25mm de espessura de filme

Coluna da 2° dimensão: DB-17 com 1m / 0,1mm d.i. / 0,2mm de espessura de filme

Foi empregado também um protótipo de detector fotométrico de chama rápido (FFPD), com frequência de amostragem de 200 Hz, para a detecção seletiva de compostos de enxofre.

Resultados e Discussão

Diversas frações do petróleo foram analisadas com os diferentes jogos de colunas, e a coluna da segunda dimensão

mais adequada para a separação dos grupos de hidrocarbonetos definiu a escolha por um jogo de colunas (6). A análise de uma fração do petróleo (ref. ASTM D2887) por GCxGC é apresentada na Figura 2, para evidenciar o potencial da técnica GCxGC em separar, na segunda dimensão, segundo os grupos de compostos homólogos. A imagem gerada pelo sistema de dados HyperChrom fornece uma representação qualitativa imediata da composição da amostra. Na Figura 2 também é apresentado o respectivo cromatograma reconstruído em 1D.

O jogo de colunas A foi empregado na análise de uma fração do petróleo obtida por craqueamento catalítico, e os resultados são apresentados na Figura 3. Observando as imagens em 2D, as principais classes de compostos homólogos podem ser facilmente distinguidas, uma vez que aparecem bem separadas na segunda dimensão. Traçando um quadro ao redor de uma porção da imagem em 2D, uma composição mais detalhada pode ser observada.

A possibilidade de empregar um detector seletivo como o detector fotométrico de chama permitiu confirmar a presença de compostos de enxofre tais como tiofenos e benzotiofenos.

Conclusões

A cromatografia a gás compreensiva bidimensional (GCxGC) fornece, em uma única análise, uma quantidade maior de informações para a caracterização de misturas complexas de hidrocarbonetos, do que a cromatografia a gás convencional.

A separação ortogonal realizada pela GCxGC nas duas colunas diferentes permite que os compostos homólogos sejam agrupados em bandas, no plano de retenção. Os compostos homólogos são agrupados de acordo com suas volatilidades, ao longo da primeira dimensão do plano de retenção, e de acordo com suas polaridades, ao longo da segunda dimensão. Isto facilita a identificação de grupos e proporciona informação qualitativa imediata referente à composição da amostra.

O sistema de tratamento de dados HyperChrom foi uma ferramenta eficaz e de fácil operação nos cálculos quantitativos, permitindo a caracterização completa das frações do petróleo.

Referências

1. Liu Z, Phillips JB. **J. Chromatogr. Sci.**, 29, 227, 1991.
2. Hinswhaw JV. **LCGC North america**, 21, 1, 2003.
3. Schoenmakers PJ, Oomen JLMM, Blomberg J, Genuit W, van Velzen G. **J. Chromatogr. A**, 892, 29, 2000.
4. Blomberg J, Schoenmakers PJ, Beens J, Tijssen R. **J. High Resol. Chromatogr.**, 20, 539, 1997.
5. Beens J, Adahchour M, Vreuls RJJ, van Altena K, U. A. Th. Brinkman. **J. Chromatogr. A**, 919, 127, 2001.
6. Beens J, Blomberg J, Schoenmakers PJ. **J. High Resol. Chromatogr.**, 23, 182, 2000.

* Artigo traduzido por Silvana Odete Pisani - Nova Analítica Imp. Exp. Ltda.
E-mail: silvana.pisani@novanalitica.com.br