

ANÁLISE DE COMBUSTÍVEL POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Victor Hugo de Oliveira¹, Gilberto Marcon Ferraz², Roseli F. Gennari³ e Marcos Makoto Toyama⁴

^{1,2}Departamento de Física, Centro Universitário da FEI

³Departamento de Física Nuclear, LACIFID, Instituto de Física – USP

⁴Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

victorhugoliveira4862@gmail.com e gferraz@fei.edu.br

Resumo: A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido utilizada de forma bem abrangente em aplicações biológicas e industriais por causa do caráter não invasivo de suas medições. Neste trabalho, etanol e gasolina foram estudados utilizando-se as técnicas de RMN e infravermelho, visando encontrar possíveis adulterações. A quantidade de água adicionada a uma amostra de etanol de procedência duvidosa foi estimada em 14% em volume.

1. Introdução

A técnica de ressonância magnética nuclear foi desenvolvida simultaneamente e independentemente, nos meados de 1940, pelos grupos de Purcell (Harvard) e Bloch (Stanford), ambos nos Estados Unidos. RMN consiste em um método espectrométrico de absorção semelhante à espectrometria de infravermelho e à de ultravioleta. Vários núcleos podem ser estudados pela técnica de RMN, mas os mais disponíveis são os núcleos de hidrogênio e de carbono. A técnica RMN ilustra conceitos importantes da física moderna, como a existência de níveis de energia e o acoplamento dos momentos magnético e angular [1].

2. Metodologia

O grupo de amostras investigadas neste trabalho é composto de diferentes tipos de álcool (combustível e utilizados em limpezas em geral) e gasolina.

As amostras foram estudadas inicialmente em um aparelho didático LEYBOLD, para observação de RMN de ¹H, que consiste essencialmente em cavidade ressonante e eletromagnetos alimentados por uma fonte DC, uma unidade de operação RMN e placa de aquisição de sinais, todo aparato pode ser visto na Figura 1.

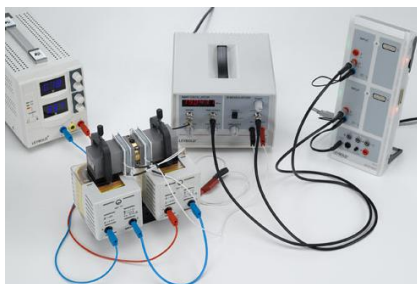


Figura 1 – Conjunto didático LEYBOLD para RMN. (Laboratório de Física do Centro Universitário da FEI)

O volume de cada amostra foi normalizado pela altura da coluna de líquido utilizado nos tubos de quartzo inseridos na cavidade. Os sinais de RMN para

todas as amostras foram encontrados utilizando uma radiofrequência de aproximadamente 17,8 MHz para um campo magnético estático da ordem de 0,400 T ($I = 3,15$ A nos eletroímãs).

O álcool combustível também foi investigado utilizando um espectrômetro RMN da Bruker AIII 500. Um espectrofotômetro, Varian Cary 500, foi utilizado para a realização das medidas de absorção óptica das amostras de diferentes tipos de álcool e de gasolina.

Os combustíveis foram adquiridos em postos de procedência confiável, isto é, possuem bandeira (Shell e Ipiranga) e também em postos sem bandeira, onde o preço do combustível era bem abaixo da média do mercado.

3. Resultados

O sinal observado na Figura 2 corresponde aos prótons dos átomos de hidrogênio que se encontram no álcool combustível de boa procedência.

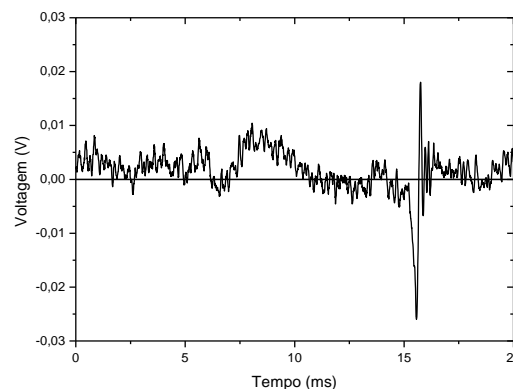


Figura 2 – Sinal RMN do etanol obtido no aparelho didático LEYBOLD.

As condições de ressonância, a forma e a intensidade dos sinais obtidos para as outras amostras de álcool e de gasolina são muito semelhantes aquelas observadas na Figura 2. Isso significa que o sinal RMN observado é formado com as contribuições de todos os prótons provenientes da amostra, não diferenciando os provenientes dos hidrogênios do álcool daqueles provenientes da água ou de outras moléculas. O aparelho didático não possui resolução para diferenciar o deslocamento químico. Então, o álcool combustível foi investigado em um espectrômetro de 500 MHz e a Figura 3 mostra os espectros RMN obtidos para uma amostra de boa procedência e para uma amostra de procedência duvidosa.

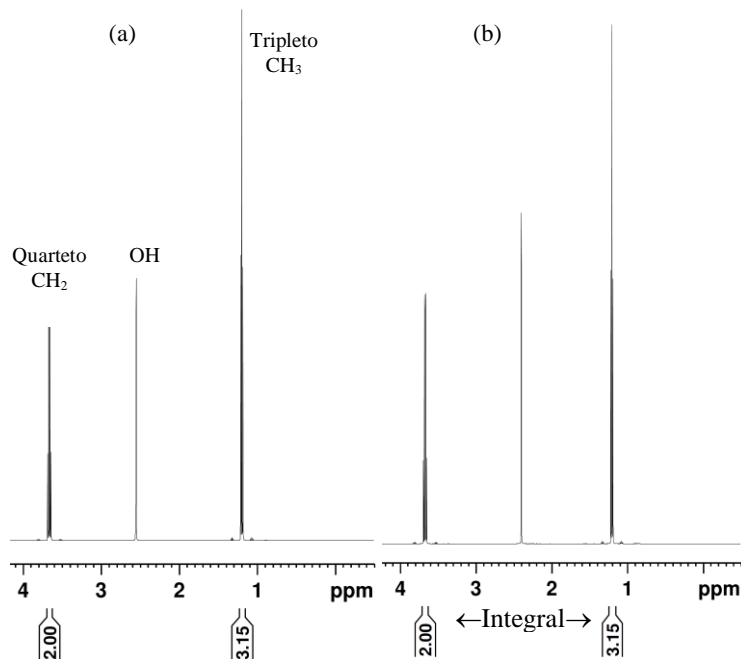


Figura 3 – Espectro RMN do etanol (em CDCl_3) obtido no espectrômetro Bruker AIII 500 MHz.

(a) Boa procedência. (b) Procedência duvidosa.

Nos espectros observados na Figura 3, notam-se os diferentes sinais para os grupos CH_2 , OH e CH_3 , bem como a diferença relativa entre as intensidades dos sinais RMN do grupo OH para cada amostra. O sinal do etanol de procedência duvidosa é mais intenso, indicando uma maior quantidade de água em sua composição.

Com o intuito de estimar a quantidade de água adicionada ao etanol em uma suposta adulteração, as amostras foram investigadas pela técnica de absorção ótica (AO) na região do infravermelho próximo. Analisando os espectros da Figura 4, observa-se que a banda em torno de 1450 nm é relacionada com as absorções das moléculas de água.

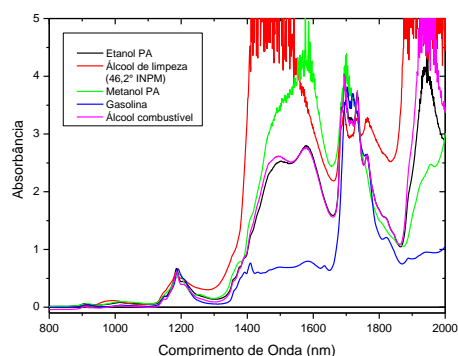


Figura 4 – Espectro de absorção ótica (AO) para diferentes tipos de álcool e para gasolina.

Ao etanol de boa procedência foi adicionada água em quantidades conhecidas e o respectivo espectro de AO foi obtido. Observa-se o crescimento da banda em 1450 nm com a concentração de água adicionada, ver Figura 5.

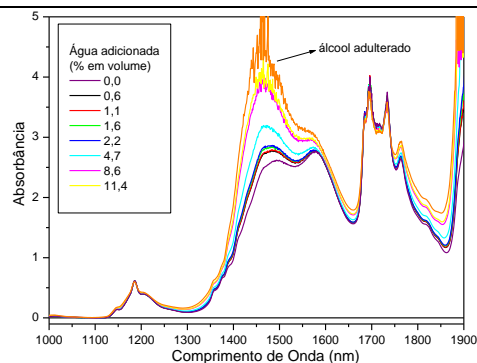


Figura 5 - Espectro de AO para diferentes quantidades de água adicionada ao etanol.

O espectro de AO para cada quantidade de água adicionada foi subtraído pelo espectro de AO do etanol para isolar a banda em 1450 nm. A Figura 6 mostra o gráfico da área desta banda isolada em função da quantidade da água adicionada ao etanol.

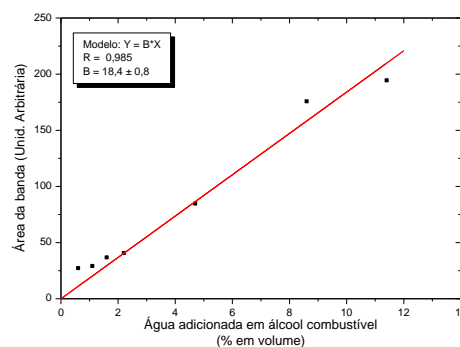


Figura 6 - Área da banda de absorção em 1450 nm em função da quantidade de água adicionada ao etanol.

A adulteração do etanol é confirmada pelo espectro mostrado na Figura 5 e a área da banda isolada para o etanol adulterado, em unidades arbitrárias, vale 257,9.

4. Conclusões

As técnicas de RMN e AO utilizadas neste trabalho identificaram a adulteração do etanol de procedência duvidosa por adição de água. Porém, os espectrofotômetros (AO) são mais acessíveis, tanto em número quanto aos custos, do que os espectrômetros de RMN.

A partir da equação de ajuste linear do gráfico da Figura 6, a quantidade de água adicionada ao etanol adulterado foi estimada em 14% em volume.

5. Referências

[1] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª edição, capítulo 3. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

Agradecimentos

Ao Dr. Sergio H. Toma (IQ – USP).

Ao Prof. Dr. Shiguo Watanabe (LACIFID – IF – USP).

¹ Aluno de IC do PIBITI CNPq 2016/2017. Projeto com vigência de 07/16 a 07/17.