

## Quantificação de um aditivo em matriz complexa, gasolina, sob intensa sobreposição de picos cromatográficos

Jamile Mariano Macedo<sup>1</sup> (IC)\*, Mariza Gomes Reis<sup>2</sup> (PQ) Marlon Martins dos Reis<sup>2</sup> (PQ)  
reismarlon@uol.com.br

<sup>1,2</sup> Universidade Federal de Rondônia – UNIR, Núcleo de Ciência e Tecnologia, Departamento de Química - DQ.

Palavras Chave: Gasolina, MTBE, CG-EM, calibração multivariada.

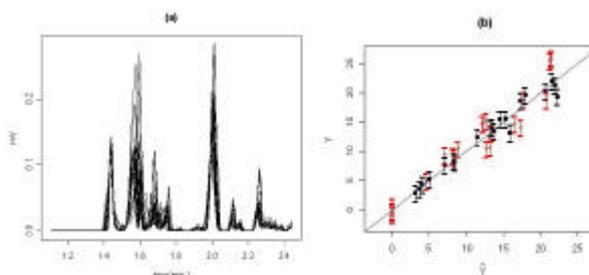
### Introdução

A identificação e a quantificação de compostos presentes em misturas complexas, como aquelas oriundas de estudo ambientais ou análise de metabólitos em amostras biológicas, tem representado um crescente desafio para a análise cromatográfica, em especial no que se refere à resolução de picos. Novas técnicas baseadas em cromatografia rápida também enfrentam tal desafio<sup>1</sup>. Neste contexto, o emprego de métodos Quimiométricos apresenta uma importante alternativa para quantificação de compostos em casos de sobreposição de picos. Este trabalho apresenta uma metodologia quimiométrica para a quantificação de um analito na presença de intensa sobreposição de picos cromatográficos. Para tal, é apresentada a quantificação de MTBE em gasolina através de Cromatografia em fase Gasosa –CG, com Detector por Ionização em Chama-DIC e através de injeção direta da amostra, que apresenta como grande desafio a coeluição do MTBE com a fração PON (parafinas, oleofinas e naftenos) da gasolina. Esta aplicação é de grande interesse pois a gasolina representa uma matriz complexa com mais de cem compostos e a quantificação de compostos sintéticos, como marcadores ou aditivos, é um problema atual.

### Resultados e Discussão

Amostras de gasolina foram coletadas em três postos de gasolina diretamente da bomba. A partir destas, um novo conjunto de amostras foi preparado com a adição de metanol (padrão interno) e MTBE, Vetec (Rio de Janeiro/RJ/Brazil, UV/HPLC). Neste caso, foram elaboradas misturas em frações volumétricas metanol:gasolina:MTBE em cinco níveis de concentração (50µL:200µL:30µL; 50µL:200µL:45µL; 50µL:200µL:60µL; 50µL:200µL:75µL; e 50µL:400µL:30) com triplicata em cada nível. Os cromatogramas referentes a estas amostras foram usados para construção de dois conjuntos de dados, uma para construção do modelo para estimativa da concentração do MTBE e outro para teste deste modelo. As análises cromatográficas foram efetuadas em coluna capilar DB-1, J &

Scientific INC, (20m×0.25 mm×0.25 µm) em um cromatógrafo Shimadzu GC-17-A. Hélio foi usado como gás carregador(99.995%, White Martins) com vazão de 0.71 mL min<sup>-1</sup>. 2 µL de cada amostra foram injetados manualmente em modo split (1:500) com temperatura de 250°C e detector a 300°C. A coluna foi submetida à seguinte rampa de temperatura: 35 °C



por 5.0 min; em seguida elevada sob a taxa de 2.0°C min<sup>-1</sup> até 40 °C, e então a 290 °C sob taxa de 60 °C min<sup>-1</sup> tendo sido mantida nesta temperatura por 2.0 minutos.

Figura 1-(a) Cromatogramas das amostras avaliadas, onde o MTBE coeluiu próximo a 1.6 minutos. Em (b), predições da concentração de MTBE em %m/m, 'o' representa amostras teste e '•' amostras usadas no modelo. Y corresponde ao valor esperado e Y aos valor predito.

### Conclusões

O sucesso desta metodologia, descrito na Figura 1, está no processo de quantificação de um analito na presença de grande sobreposição de picos cromatográficos. Um aspecto importante é sua independência da faixa de concentração. Deve ainda ser ressaltado que o problema avaliado apresenta, além da intensa sobreposição de picos, deslocamento de picos devido à injeção manual. O modelo final apresenta boa seletividade em relação à presença de MTBE, fato de grande relevância em problemas de sobreposição de picos (observar as predições de amostras teste onde MTBE não estava presente na Figura 1, Y=0).

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do processo 476232/2004-0.

---

<sup>1</sup>Reidy, S.; Lambertus, G.; Reece J.; Sacks, R; High-Performance, Static-Coated Silicon Microfabricated Columns for Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, 78, (2006), 2623-2630.