

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA AGUIAR SANTESTEVAN

*Caracterização de frações de petróleo
brasileiro por cromatografia gasosa*

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA AGUIAR SANTESTEVAN

Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino “Trabalho
de Conclusão de Curso - QUI” do
Curso de Química, como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão
Orientador

Dr^a. Ana Maria Geller
Mestranda Liliane D. Gruber
Co-orientadores

Porto Alegre, 2008

AGRADEÇO:

- A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão, pela orientação, apoio, sugestões e aprendizado;
- A co-orientação da Ana Maria Geller e Liliane D. Gruber, por todo apoio, incentivo, ensinamentos, pela força nos momentos difíceis e principalmente pela amizade;
- Ao Núcleo GC×GC da Central Analítica (CA102) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial à Janaína Heberle Bortoluzzi pela colaboração e cromatogramas de GC×GC;
- Aos colegas do laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (E-202) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
- E um agradecimento especial, aos meus pais, Vitor e Luiza, minha irmã Naiara, ao Roberto e amigos, por todo incentivo, apoio emocional e moral dado durante o tempo da Graduação.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO:

SANTESTEVAN V. A.; CARAMÃO E. B, GRUBER L. D. A.; GELLER A. M.;
Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa,
trabalho apresentado no XX Salão de Iniciação Científica (SIC), Porto
Alegre, RS, 23 de Outubro de 2008.

SANTESTAVAN V. A.; GRUBER L. D. A.; MORAES S. A; GELLER A. M.;
BORTOLUZZI J. H; DAMASCENO F. C.; MACHADO M. E.; ZINI C. A.;
CARAMÃO E. B.; Desenvolvimento de metodologia para o fracionamento de
amostras pesadas do petróleo brasileiro via HPLC para a caracterização de
ácidos naftênicos por cromatografia gasosa trabalho apresentado do 12º
Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas
(COLACRO XII), Florianópolis, SC, realizado de 28 a 30 de Outubro de
2008.

GRUBER L. D. A.; MORAES S. A.; SANTESTAVAN V. A.; GELLER A. M.;
BORTOLUZZI J. H.; DAMASCENO F. C.; MACHADO M. E.; ZINI C. A.; E
CARAMÃO E. C.; Caracterização de ácidos naftênicos em frações pesadas
de petróleo via cromatografia gasosa bidimensional abrangente, trabalho
apresentado do 12º Congresso Latino-Americano de Cromatografia e
Técnicas Relacionadas (COLACRO XII), Florianópolis, SC, realizado de 28
a 30 de Outubro de 2008.

SUMÁRIO

	Pág.
SUMÁRIO.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	II
ÍNDICE DE TABELAS.....	IV
OBJETIVOS GERAIS.....	1
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	1
RESUMO.....	2
1. PETRÓLEO.....	3
1.1 História do Petróleo.....	4
1.2 Caracterização do Petróleo.....	5
1.3 Refino do Petróleo.....	8
2. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	11
2.1 Cromatografia.....	11
2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	11
2.3 Cromatografia Gasosa (GC).....	12
2.3.1 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS).....	12
2.3.2 Cromatografia Bidimensional Abrangente (GC×GC).....	14
2.3.2.1 Detector por Ionização em Chama (FID).....	15
3. EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Solventes e Reagentes.....	17
3.2 Limpeza da Vidraria.....	17
3.3 Amostra.....	17
3.4 Fracionamento por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	18
3.5 Análise Cromatográfica.....	19
3.5.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional acoplada à Espectrometria de Massas.....	19
3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector por Ionização em Chama.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1 Análise das amostras.....	21
4.2 Reutilização da fase estacionária.....	29
5. CONCLUSÃO.....	31
5.1 Quanto ao fracionamento.....	31
5.2 Quanto ao perfil cromatográfico.....	31
5.3 Quanto à reutilização da fase estacionária.....	31
6. REFERÊNCIAS.....	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Esquema da torre de destilação atmosférica do petróleo, adaptado de Szklo (2005).....	9
Figura 2: Esquema da torre de destilação a vácuo do petróleo, adaptado de Szklo (2005).....	10
Figura 3: Esquema de um sistema quadrupolo utilizado na separação de íons, adaptado de Fenn (1993).....	13
Figura 4: Esquema de um sistema GC×GC, no qual é mostrado a coluna da 1ª e da 2ª dimensão, injetor, modulador, detector e o forno secundário.....	14
Figura 5: Esquema de um detector de ionização de chama típico (Collins, 2006).....	16
Figura 6: Esquema dos solventes utilizados no fracionamento por HPLC e os respectivos volumes.....	18
Figura 7: Cromatograma obtido por GC/MS do padrão C8 a C20 (5 mg/L, em hexano destilado). Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.....	21
Figura 8: Cromatograma obtido por GC/MS do padrão C21 a C40. (5 mg/L, em hexano destilado). Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.....	22
Figura 9: Espectros de massas de alcanos saturados e cicloalcanos...	22
Figura 10: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra I obtido por GC/MS. Os compostos marcados com (*) representam compostos cíclicos presentes na amostra.....	23
Figura 11: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra II obtido por GC/MS.....	23
Figura 12: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra III obtido por GC/MS, com presença de UCM de compostos cíclicos compreendida entre os tempos de retenção de C13 a C24. Os compostos marcados com o (*) representam compostos cíclicos presentes na amostra.....	23
Figura 13: Perfil dos hidrocarbonetos da amostra IV obtido por GC/MS, com presença de UCM de compostos cíclicos	

compreendida entre os tempos de retenção de C14 a C23.....	24
Figura 14: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra V obtido por GC/MS.	24
Figura 15: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra VI obtido por GC/MS.....	24
Figura 16: Cromatograma da amostra VI para 1ª dimensão por GC-FID (a) e diagrama de cores por GC×GC-FID (b), análises realizadas no mesmo equipamento.....	26
Figura 17: Diagrama de cores obtido por GC×GC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C8 ao C23.....	27
Figura 18: Diagrama de cores obtido por GC×GC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C24 ao C35.....	28
Figura 19: Diagrama de cores obtido por GC×GC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C36 ao C40.....	28
Figura 20: Cromatograma obtido por GC/MS de três extrações consecutivas da amostra de número VI. Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.....	29
Figura 21: Cromatograma obtido por GC/MS das lavagens com DCM, da amostra de número VI.....	30

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Composição química de um petróleo típico (Thomas, 2001).....	6
Tabela 2: Frações típicas do petróleo (Thomas, 2001).....	7
Tabela 3: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso) (Thomas, 2001).....	8
Tabela 4: Condições utilizadas na cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente.....	20

OBJETIVOS GERAIS

- Desenvolver as habilidades básicas e a rotina de manuseio de material no laboratório;
- Aprendizagem das técnicas analíticas HPLC, GC/MS e GC×GC-FID;

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fracionar amostras de frações pesadas de petróleo em diferentes classes químicas através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC);
- Analisar a fração de compostos saturados através da Cromatografia Gasosa Monodimensional acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS) e Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector por Ionização em Chama (GC×GC-FID);
- Identificar e caracterizar os compostos por comparação de tempo de retenção e espectro de massas.

RESUMO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outras substâncias, resultantes de processos físico-químicos sofridos pela matéria orgânica, que se depositou juntamente com fragmentos de rochas durante a formação de estruturas sedimentares, milhões de anos atrás. Hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefinas constituem essencialmente o petróleo. Em proporções menores, encontram-se compostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais pesados.

O petróleo é um combustível fóssil, sendo classificado como uma fonte de energia não-renovável cujas reservas estão sendo esgotadas gradativamente. O petróleo é, ao mesmo tempo, uma das mais importantes fontes de energia e de poluição ambiental.

Inúmeras são as técnicas utilizadas na caracterização do petróleo. Neste trabalho utilizou-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) no preparo das amostras e para a identificação dos compostos foi empregada a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS) e a Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC).

Foram fracionadas e analisadas seis amostras de frações pesadas de petróleo distintas entre si pelo intervalo do ponto de ebulição. Estas amostras foram classificadas em três tipos, decorrentes do perfil cromatográfico e da presença de mistura complexa não resolvida obtidos.

A presença de hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos foram identificadas através da análise do espectro de massas, sendo característicos os íons com m/z 57 e 55, respectivamente. Outro resultado observado é que a sílica-gel, empregada como fase estacionária pode ser reutilizada para fracionamentos de frações pesadas de petróleo sem efeito de memória.

1. PETRÓLEO

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância viscosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (Campos, 2005). É constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos com uma quantidade bastante significativa de isômeros, além de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. A origem mista desta matriz torna difícil todas as etapas de extração, isolamento e caracterização dos compostos que o constituem (Oliveira, 2004). A natureza complexa do petróleo é resultado de mais de 1200 combinações diferentes de hidrocarbonetos (Thomas, 2001).

As teorias sobre a origem do petróleo são controversas. Entre as principais figuram a da origem estritamente inorgânica, defendida por Dmitri I. Mendeleiev, Marcellin Berthelot e Henri Moissan, e a teoria orgânica, que postula a participação animal e vegetal. De acordo com a primeira, o petróleo ter-se-ia formado a partir de carburetos (de alumínio, cálcio e outros elementos), que decompostos por ação da água (hidrólise), dariam origem a hidrocarbonetos como metanos, alcenos, etc. Esses compostos, sob pressão, teriam sofrido polimerização (união de moléculas idênticas para formar uma nova molécula mais pesada) e condensação a fim de dar origem ao petróleo. Contra essa concepção mais antiga, levanta-se a teoria orgânica, segundo a qual a presença no petróleo de compostos nitrogenados, clorofilados, etc. pressupõe a participação de matéria orgânica de origem animal e vegetal. Em sua grande maioria, os pesquisadores modernos tendem a reconhecer como válida apenas a teoria orgânica, na qual destacam o papel representado pelos microorganismos animais e vegetais que sob a ação de bactérias, formariam uma pasta orgânica no fundo dos mares. Misturada à argila e à areia, essa pasta constituiria os sedimentos marinhos que, cobertos por novas e sucessivas camadas de lama e areia, transformar-se-iam em rochas consolidadas, nas quais o gás e o petróleo seriam gerados e acumulados (cepa.if.usp).

Segundo Campos (2005), o petróleo é encontrado em bacias sedimentares, isto é, depressões na superfície terrestre preenchidas por sedimentos. As bacias petrolíferas encontram-se no continente ou ao longo da

margem continental. A maioria das bacias petrolíferas brasileiras se encontra na plataforma continental.

1.1 História do Petróleo

O petróleo é a riqueza natural, finita e não renovável que modelou a base técnica do mundo atual e configurou o tipo de civilização hoje existente.

No Antigo Testamento já se registra sua existência. No século XVIII o petróleo já era utilizado na indústria farmacêutica. Os medicamentos serviram como tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, e seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias. (Oliveira, 2004). Entretanto, foi a partir de meados do século XIX - Segunda Revolução Industrial, que o uso do petróleo se ampliou. No ano de 1852, a partir do carvão betuminoso e substâncias similares, o canadense Abraham Gesner obteve uma substância iluminante, incolor e de boa qualidade, a qual se chamou de querosene. A função desse óleo perdurou apenas até as décadas de 1870/80, quando Thomas Edison conseguiu sistematizar e desenvolver o conhecimento em energia elétrica, suplantando qualquer outra fonte de iluminação (Lima 2008; Neto, 2007).

O marco inicial da exploração petrolífera foi a perfuração do famoso poço do “coronel” Edwin Drake, na Pensilvânia (Estados Unidos), em 27 de agosto de 1859. O interesse comercial pelo petróleo teve momentos de redução no final do século XIX, porém a partir da invenção dos motores a gasolina e a diesel no final do século XX sua importância se consolidou.

Durante todo o século XX, foi fator decisivo na geopolítica dos mais importantes países e o é até os dias de hoje. As disputas por ele geraram muitas guerras as mais conflagradas no Oriente Médio - local do planeta onde há mais petróleo. Ter óleo ou gás em abundância torna uma região rica, mas sujeita ao pesado jogo de pressões, disputas e intrigas (Lima 2008).

No Brasil, o Imperador Pedro II em 1858, outorgou concessões para exploração de carvão, turfa e folheto betuminoso a José de Barros Pimentel e Frederico Hamiltom Southworth nas margens do Rio Maraú e Acarai (hoje Cácia de Camamu, sul da Bahia). Em 30 de Novembro de 1864, o Imperador

deferiu outra concessão a Thomas Dennys Sargent, na mesma região. (Neto, 2007). O monopólio estatal do petróleo brasileiro foi concedido durante o Governo do Presidente Getúlio Vargas em três de outubro de 1953, com a criação da PETROBRAS¹, que deu partida decisiva nas pesquisas de óleos nacionais. Desde a sua criação, a PETROBRAS já descobriu petróleo nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina (Lima, 2008).

1.2 Caracterização do Petróleo

Conforme Saravanabhavan e colaboradores (2007) relatam, o petróleo bruto é uma mistura complexa de produtos químicos compostos com uma vasta gama de polaridades e volatilidades, o que torna a sua caracterização química uma tarefa desafiadora.

Os constituintes das frações do petróleo podem ser classificados em dois grandes grupos:

- a) hidrocarbonetos, que podem ser divididos em alcanos acíclicos (parafinas- C_nH_{2N+2}) de cadeia ramificada ou normal; alcanos cíclicos (naftenos- C_nH_{2n}); alcenos (olefinas) com cadeia normal ou cíclica; aromáticos (pelo menos um anel benzênico);
- b) compostos contendo heteroátomos, que possuem H, C, S, N, O, V, Ni ou Fe; com fórmula geral: $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$, onde X, Y, Z são os heteroátomos, z representa a deficiência de hidrogênio, a , b , c , são o número de heteroátomos.

De acordo com Oliveira (2004) os compostos contendo heteroátomos são classificados de acordo com o heteroátomo presente na molécula: compostos sulfurados, compostos nitrogenados, compostos oxigenados e compostos contendo metais (Vanádio, Níquel, Ferro entre outros).

¹ A grafia original Petrobrás, acentuada na última sílaba, foi modificada em 1994, quando foi retirado o acento agudo para uniformização internacional.

Na tabela 1 encontram-se a composição química de um petróleo típico segundo Thomas (2001):

Tabela 1: Composição química de um petróleo típico (Thomas, 2001)

<i>Compostos</i>	<i>Quantidade em %</i>
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A tabela 2 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo, de acordo com sua temperatura de ebulição, em °C, com sua composição aproximada e seu principal uso (Thomas, 2001).

Tabela 2: Frações típicas do petróleo (Thomas, 2001)

<i>Fração</i>	<i>Temperatura de ebulição (°C)</i>	<i>Composição aproximada</i>	<i>Uso</i>
Gás residual	-	C ₁ -C ₂	gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo-GLP	Até 40	C ₃ -C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ -C ₁₀	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ -C ₁₂	iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ -C ₁₇	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ -C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificante	400 - 510	C ₂₆ -C ₃₈	óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	asfalto, piche, impermeabilizante.

A composição química do petróleo é muito dependente da fonte. Segundo Rudzinski e colaboradores (2000), verificaram que na Pensilvânia e em Michigan óleos brutos são em grande parte parafínicos e contêm pouco ou nenhum asfalto. Por outro lado, no Texas e na Califórnia os óleos são ricos em naftalenos. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Eles podem variar em sua cor (pretos, castanhos e bastante claros), na densidade, viscosidade e liberando muito, pouco ou nenhum gás. Outros reservatórios podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes. Os valores dos principais constituintes num típico óleo cru encontram-se na tabela 3 (Rudzinski, 2000; Thomas, 2001).

Tabela 3: Análise elementar do óleo cru típicos (% em peso) (Thomas, 2001)

<i>Elemento</i>	<i>% em peso</i>
H	11-14
C	83-87
S	0,06-8
N	0,11-1,7
O	0,1-2
Metais	<0,3

1.3 Refino do Petróleo

O refino do petróleo consiste na sua separação em grupos de componentes dentro de uma faixa de destilação. Essa separação é feita através de frações (tabela 2). Porém, antes dessa separação, o óleo deve passar por um processo de “dessalgação”. Essa etapa é necessária para remover os sais corrosivos presentes no óleo cru, assim como minimizar o teor de umidade do óleo para menos de 0,3% e o teor de sedimento para menos de 0,015%.

Após a “dessalgação” o óleo segue para coluna de destilação vertical à pressão atmosférica. As formas mais leves se condensam e são coletadas no topo da torre de fracionamento atmosférico. As frações intermediárias

condensam no meio da torre, e na base da torre fica a fração mais pesada, chamada de resíduo atmosférico (RAT). A figura 1 apresenta um esquema da torre de destilação atmosférica (Oliveira, 2004; Szklo, 2005).

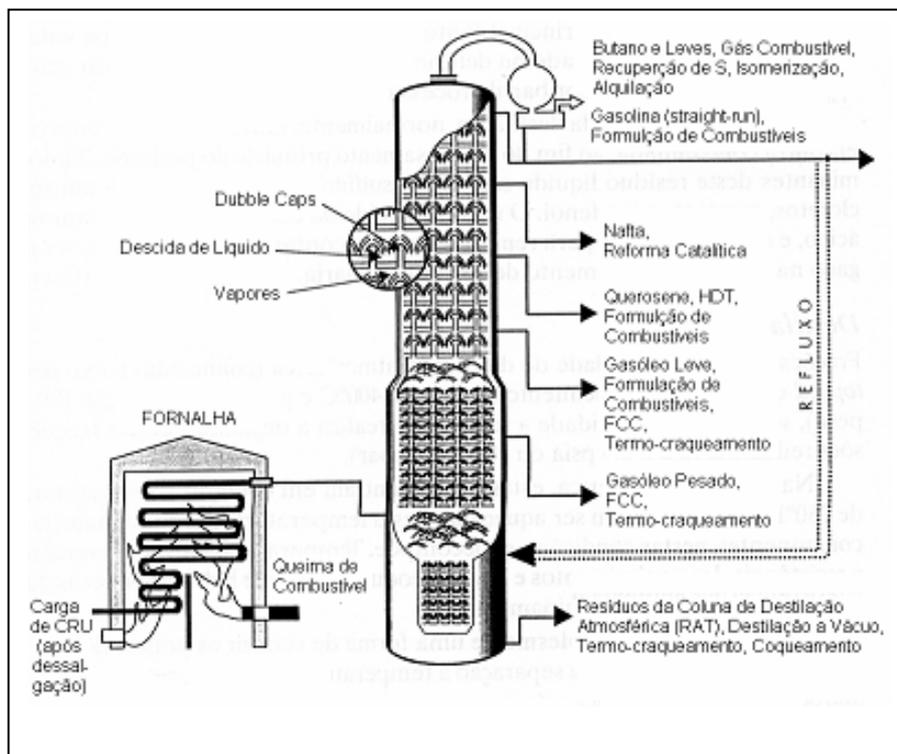


Figura 1: Esquema da torre de destilação atmosférica do petróleo, adaptado de Szklo (2005).

A fração residual da unidade de destilação atmosférica (RAT) segue para a unidade de tratamento a vácuo, que realiza a essa destilação a pressão reduzida (0,2 a 0,7 psi ou 40 a 100 mbar). O vácuo tem como objetivo reduzir os pontos de ebulição das frações pesadas e permitir a separação a temperaturas menores. São produtos dessa destilação: Gasóleo Leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP) e Gasóleo Residual (GOR) ou Resíduo de Vácuo. Na figura 2 pode ser visualizado um esquema de uma torre de destilação a vácuo (Campos, 2005; Szklo, 2005).

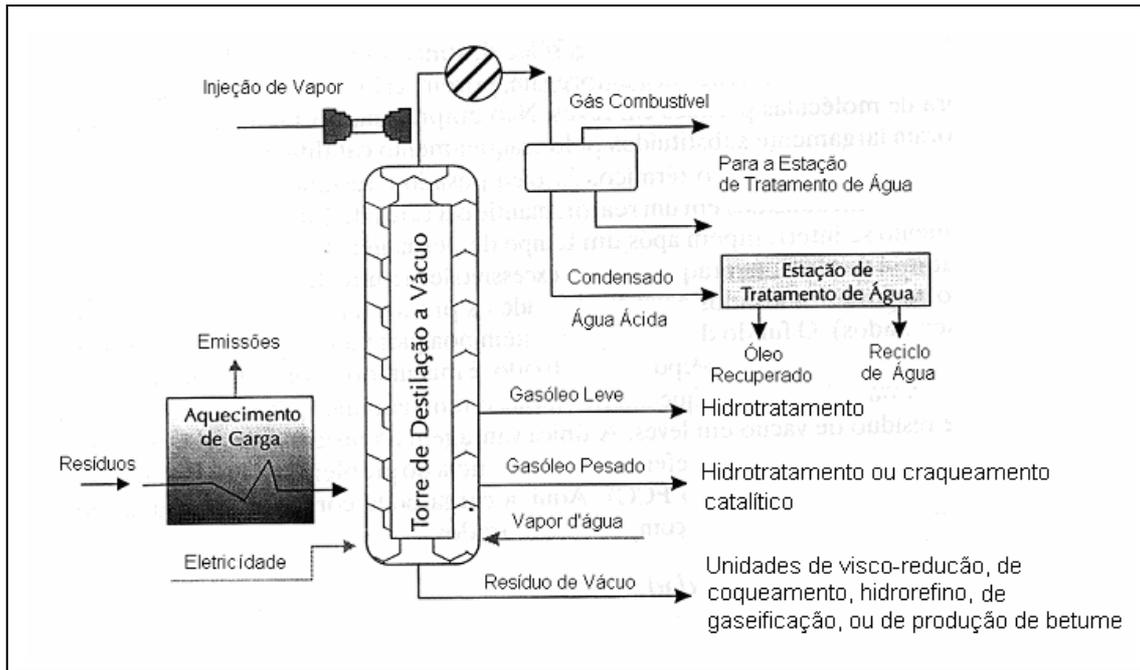


Figura 2: Esquema da torre de destilação a vácuo do petróleo, adaptado de Szklo (2005).

2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1 Cromatografia

Segundo definição da IUPAC (1993), a cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados estão distribuídos entre duas fases, uma sendo denominada fase estacionária e a outra fase móvel.

A cromatografia está fundamentada na migração diferencial dos analitos entre as fases móvel e estacionária. As diferentes interações entre as duas fases (distribuição, exclusão, partição ou adsorção seletiva) dos componentes é um processo de equilíbrio dinâmico, no qual os analitos podem estar retidos em uma das fases, proporcionando a separação (Aquino Neto, 2003).

2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma ferramenta importante que consegue separar misturas com compostos similares. Apresenta como vantagens a alta velocidade, pressão, desempenho, resolução, eficiência e detectabilidade.

A HPLC utiliza coluna recheada com material especialmente preparado e uma fase móvel eluída sob altas pressões, porém necessita que a amostra seja solúvel na fase móvel. Essa técnica possui uma excelente capacidade analítica, com separação de até 100 componentes em uma amostra (Collins, 2006).

Existem alguns métodos de separação que são considerados clássicos, pois possuem uma grande utilização e aplicação. Dentre esses têm-se o método SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), o método PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e o método SESC (cromatografia por eluição seqüencial de solventes) (Luz, 1998).

Conforme Islas-Flores (2005) relata, a separação de amostras de óleo cru usando HPLC é simples e eficaz, apresentando resultados comparáveis à técnica tradicional de cromatografia líquida em coluna aberta.

2.3 Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais importantes, sobretudo porque esteve disponível comercialmente num período anterior à HPLC e também por ser aplicada à pesquisa e análises de rotina (Braithwaite, 1999).

A GC é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel por uma fase estacionária sorvente, que pode ser líquida ou sólida (Aquino Neto, 2003). Deve ser utilizada para separar compostos que se volatilizam, ou seja, misturas cujos compostos tenham pontos de ebulição de aproximadamente até 300°C e que sejam termicamente estáveis nesta condição.

Existem dois tipos de cromatografia gasosa: a cromatografia gás-sólido, na qual a separação baseia-se em mecanismo de *adsorção* e a cromatografia gás-líquido que se baseia em mecanismos de *partição* das substâncias entre a fase líquida e a estacionária. A cromatografia gás-líquido corresponde a cerca de 95% do total de aplicações (Collins, 2006).

Um dos trabalhos mais completos sobre cromatografia aplicada ao petróleo foi realizado por Wang (1997) que publicou uma revisão com 132 referências de aplicações da cromatografia gasosa para caracterização de hidrocarbonetos em petróleo.

2.3.1 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) é uma ferramenta muito utilizada para identificar centenas de componentes em misturas orgânicas ou bioquímicas complexas (Collins, 2006).

O espectrômetro de massas usado como detector na GC, faz a caracterização dos compostos orgânicos através dos fragmentos iônicos produzidos pelo bombardeio das moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de energia. Este modo de ionização é denominado impacto eletrônico (EI), cuja energia de bombardeamento pode variar de 12 a 100 eV.

Imediatamente após a ionização da amostra, as moléculas ou os seus fragmentos ionizados entram no setor de análise do espectrômetro de massas, onde serão separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). O analisador mais comumente utilizado em análise não magnética é o analisador de quadrupolo (figura 3). A velocidade de varredura é grande o suficiente para permitir a obtenção de diversos espectros de massas por pico eluído no cromatógrafo (Braithwaite, 1999; Silverstein, 1994).

Wang e colaboradores (1995) utilizaram a técnica de GC/MS para identificar e quantificar hidrocarbonetos em amostras de óleo bruto, de óleo biodegradável, amostras ambientais de derramamento de petróleo, com diferentes concentrações, composições e natureza. Os compostos analisados incluem alcanos normais (C8-C40), isoprenóides, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), alquil benzeno, HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e os seus homólogos alquilados, e biomarcadores triterpanos e esteranos. O autor relata que GC/MS é a técnica mais apropriada para estudo de intemperismo, acompanhamento das mudanças da composição química do óleo derramado. Aplicada também à identificação da fonte do petróleo, para um conhecimento detalhado da composição, uma vez que cada tipo de óleo apresenta uma distribuição diferente de componentes.

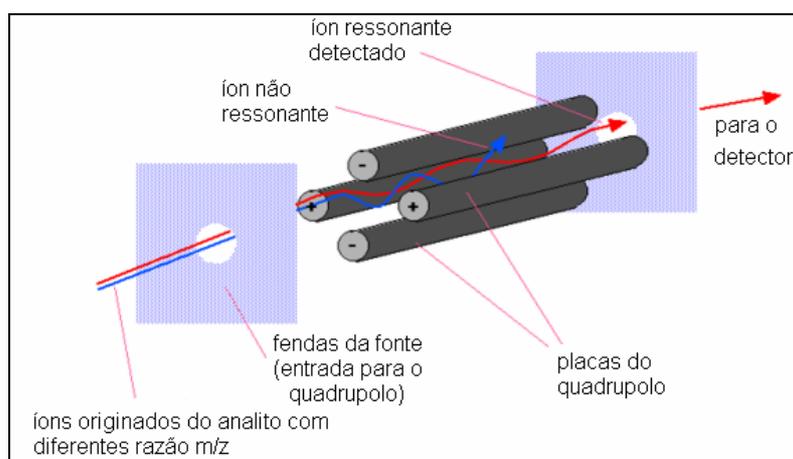


Figura 3: Esquema de um sistema quadrupolo utilizado na separação de íons, adaptado de Fenn (1993).

2.3.2 Cromatografia Bidimensional Abrangente (GC×GC)

Segundo Mühlen, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, “Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography”) é uma poderosa ferramenta analítica que vem sendo aplicada em amostras petroquímicas, devido ao fato de serem as mais complexas em Química Analítica. Esta técnica é caracterizada pela utilização seqüencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e a outra de menor diâmetro, de forma que todo o efluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda através de um modulador.

O modulador tem a finalidade de focalizar e reinjetar os analitos em bandas estreitas na segunda coluna utilizando gradientes térmicos. O processo pode ocorrer por temperaturas elevadas, acelerando a eluição do soluto dentro de uma banda estreita (abordagem de varredura térmica – “thermal sweeper”), ou através de sistemas criogênicos, retardando a eluição dos analitos e causando um aprisionamento “on-column”, ou estreitamento das bandas. Esses são os dois moduladores mais utilizados atualmente. (Mühlen, 2006). A figura 4 mostra uma ilustração do sistema GC×GC genérico, com duas colunas (D1 e D2) e as opções com um ou dois fornos.

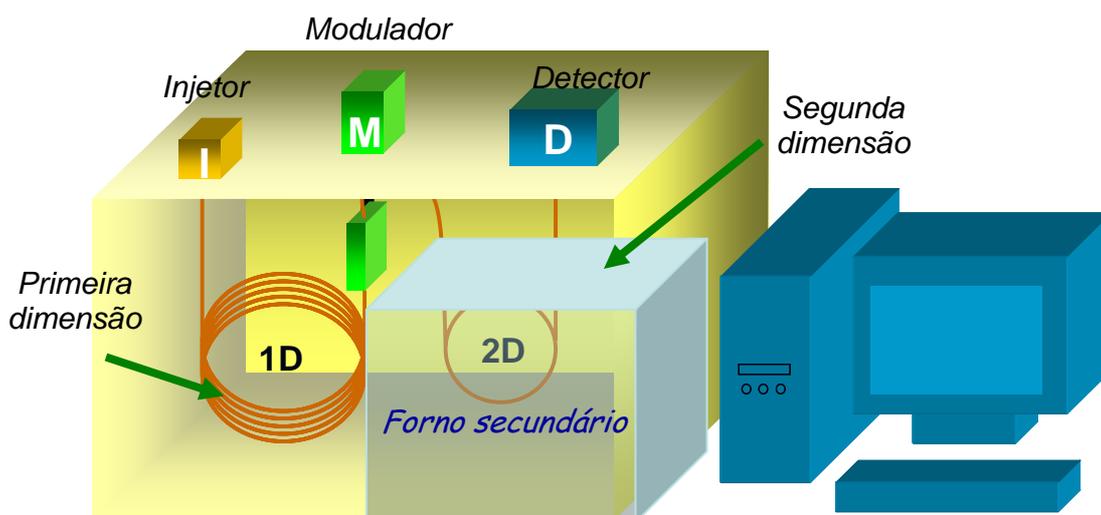


Figura 4: Esquema de um sistema GC×GC, no qual é mostrado a coluna da 1ª e da 2ª dimensão, injetor, modulador, detector e o forno secundário.

Neste âmbito, a GC×GC apresenta inúmeras vantagens, destacando-se o aumento da informação analítica, maior capacidade de picos, alta sensibilidade e seletividade. A estruturação nos cromatogramas por classes químicas, o denominado “efeito telhado”, facilita a observação das classes químicas presentes e auxilia na identificação de cada composto químico. O aumento na resolução e sensibilidade, possibilita a identificação de centenas de compostos antes não caracterizados com a cromatografia monodimensional (1D-GC), como no caso das misturas complexas não resolvidas (UCM).

2.3.2.1 Detector por Ionização em Chama (FID)

O detector por ionização em chama (FID) é muito usado em cromatografia gasosa. Tal detector apresenta uma alta sensibilidade, largo intervalo de resposta e baixo nível de ruído, além de resistente e fácil utilização (Skoog, 2002).

No detector chega o gás de arraste que se mistura com o hidrogênio e ar, produzindo uma chama. Quando compostos orgânicos, por exemplo, pirolisam na temperatura da chama de hidrogênio e ar, ocorre a formação de íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. Na figura 5 é mostrado um detector de ionização de chama (Collins, 2006).

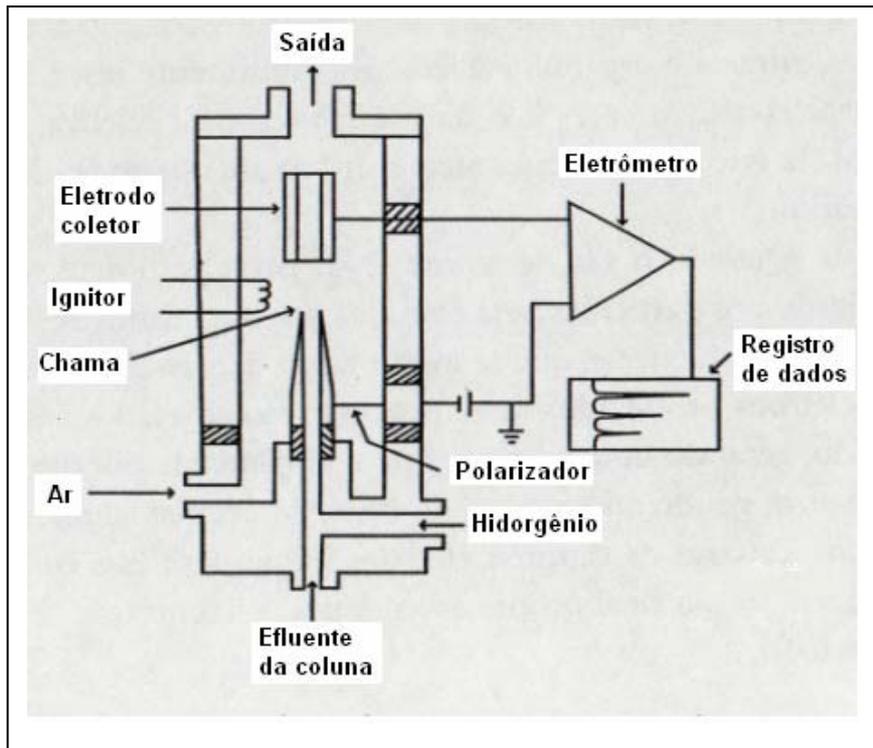


Figura 5: Esquema de um detector de ionização de chama típico (Collins, 2006).

3. EXPERIMENTAL

3.1 Solventes e Reagentes

Todos os solventes utilizados para o fracionamento foram grau HPLC: hexano (Grupo Química, Rio de Janeiro), tolueno (Grupo Química, Rio de Janeiro), metanol (Grupo Química, Rio de Janeiro) e a mistura 95:5 (v:v) de diclorometano (DCM) (Tedia, Fairfield, USA) e metanol (Grupo Química, Rio de Janeiro). O hexano (Vetec, Rio de Janeiro) utilizado para o preparo das soluções padrão e no empacotamento da coluna foi destilado em coluna do tipo vigreux 25 cm de comprimento e a uma temperatura de 69°C. A sílica-gel (Merck, Darmstadt, Germany) 20GF₂₅₄, com diâmetro de partícula <55 µm), usada para o empacotamento da coluna de HPLC foi previamente ativada por 4 horas a uma temperatura de 150°C.

Duas soluções padrão de hidrocarbonetos saturados lineares (de 8 a 20 átomos de carbono e de 21 a 40 átomos de carbono) ambas da Sigma-Aldrich, com concentração de 40 mg/L de cada composto em tolueno. A partir destas soluções foram preparadas duas outras soluções de trabalho na concentração de 5 mg/L, em hexano.

3.2 Limpeza da Vidraria

Após a lavagem da vidraria com água e detergente, ela foi enxaguada com água destilada, seguida por acetona e, finalmente por heptano. Após essa seqüência de solventes, a vidraria foi colocada em forno a 300°C por 30 minutos. Toda vidraria foi envolvida com papel alumínio para evitar contaminação.

3.3 Amostra

Seis amostras de frações pesadas de petróleo (com PE variando entre 250 a 500°C) fornecidas pela PETROBRAS foram fracionadas e analisadas.

Cerca de 0,5 g de amostra foram dissolvidas em 25 mL de DCM grau HPLC. A solução foi então filtrada usando membrana de PTFE RC, com poros de 0,45 μm (Minisart-RC/SRP) e mantida em frasco de vidro âmbar para evitar possível degradação fotolítica.

3.4 Fracionamento por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Uma coluna de aço inox com dimensões 250 mm x 4,6 mm d.i. foi empacotada com aproximadamente 2 g de sílica gel em quantidade suficiente de hexano destilado possibilitando a transferência do recheio com pipeta Pasteur e bomba de vácuo (GE Motors, modelo: 5KC36PN435GX). O procedimento para o fracionamento da amostra utiliza um sistema de bombas de duplo pistão (Shimadzu LC-20AT) e válvula injetora manual com alça de amostragem de 20 μL . Os solventes utilizados para o fracionamento foram: hexano, tolueno, metanol e a mistura 95:5 (v:v) de DCM e metanol. O fluxo do fracionamento foi mantido constante a 2 mL/min. Durante o fracionamento fez-se o controle da pressão. Esse controle é importante para avaliar a qualidade do fracionamento, uma vez que, se a pressão aumentasse significaria que algum entupimento havia ocorrido; ou se ela diminuísse, era porque estava acontecendo algum tipo de vazamento no sistema. Na figura 6 pode-se observar o esquema do fracionamento.

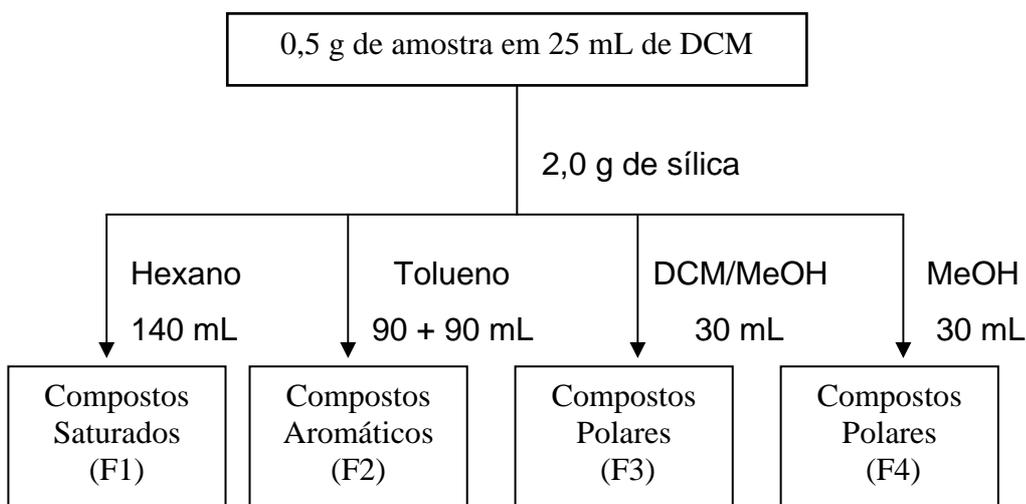


Figura 6: Esquema dos solventes utilizados no fracionamento por HPLC e os respectivos volumes.

As frações foram secas em evaporador rotatório (RV 05-ST IP-H Ika-Werke) e os extratos obtidos foram transferidos para vials com capacidade de 1,5 mL e novamente levados a secura com fluxo de nitrogênio. A fração contendo os compostos saturados (F1) foi dissolvida com 300 µL de hexano destilado e encaminhada para análise GC/MS e GCxGC-FID.

3.5 Análise Cromatográfica

3.5.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional acoplada à Espectrometria de Massas

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de massas, injetor split/splitless, GC/MS Shimadzu QP-5050A, utilizando como método de ionização o impacto eletrônico (EI) com energia de ionização de 70 eV. A coluna capilar utilizada será uma OV-5 (metil silicone com 5% de grupos fenila) com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme de fase estacionária e 30 m de comprimento.

3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector por Ionização em Chama

Com a finalidade de comprovar os resultados obtidos por GC/MS, realizaram-se análises no GCxGC-FID usando-se um equipamento GCxGC-FID LECO constituído de um GC Agilent 6890N, com injetor split/splitless, um modulador criogênico com quatro jatos (quadjet), resfriado por nitrogênio líquido e um amostrador automático 7683B Agilent Technologies. Os parâmetros da análise encontram-se na tabela 4.

Tabela 4: Condições utilizadas na cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente

<i>Parâmetros</i>	<i>GC/MS</i>	<i>GCxGC-FID</i>
- Coluna	OV-5 (30 m X 0,25 mm X 0,10 µm)	1D: DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) 2D: DB5-17 ms (1 m x 0,18 mm x 0,18 µm)
- Injetor	Split/splitless	Split/splitless
- Temperatura do injetor	280 °C	280 °C
- Volume injetado	1 µL	1 µL
- Modo de injeção	Splitless	splitless
- Fase móvel	Hélio	Hélio
- Vazão da fase móvel	1 mL/min	1 mL/min
- Rampa de temperatura do forno	35°C (1 min) – 10°C/min – 150°C – 5°C/min – 300°C (26 min)	1D: 35°C (1 min) – 5°C/min – 300°C (30 min) 2D: Δ = 10°C
- Temperatura da interface/detector	300 °C	320 °C

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das Amostras

Inicialmente, foram injetado duas soluções padrão, ambas com concentração de 5 mg/L. A primeira solução padrão consistia dos compostos C8 (hidrocarboneto saturado não ramificado, contendo oito carbonos em sua estrutura) até C20, enquanto a segunda solução do C21 até C40 . A partir dos tempos de retenção fornecidos pelos padrões e dos espectros de massas característicos dos hidrocarbonetos saturados, foi possível identificar os compostos nas amostras.

As figuras 7 e 8 mostram os cromatogramas obtidos por GC/MS das soluções padrão C8-C20 e C21-C40, respectivamente.

A figura 9 mostra o espectro de massas característico de um alcano saturado (pico predominante m/z de 57) e um cicloalcano (pico predominante m/z de 55).

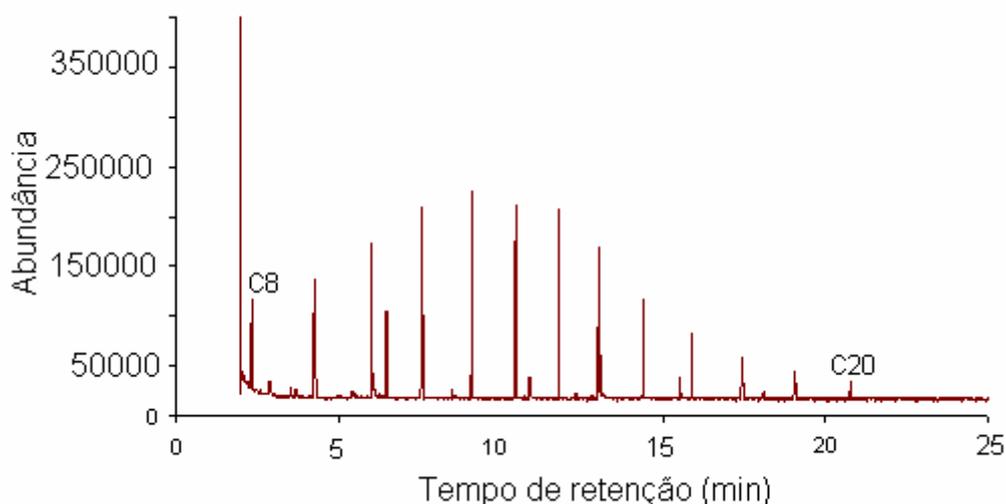


Figura 7: Cromatograma obtido por GC/MS do padrão C8 a C20 (5 mg/L, em hexano destilado). Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.

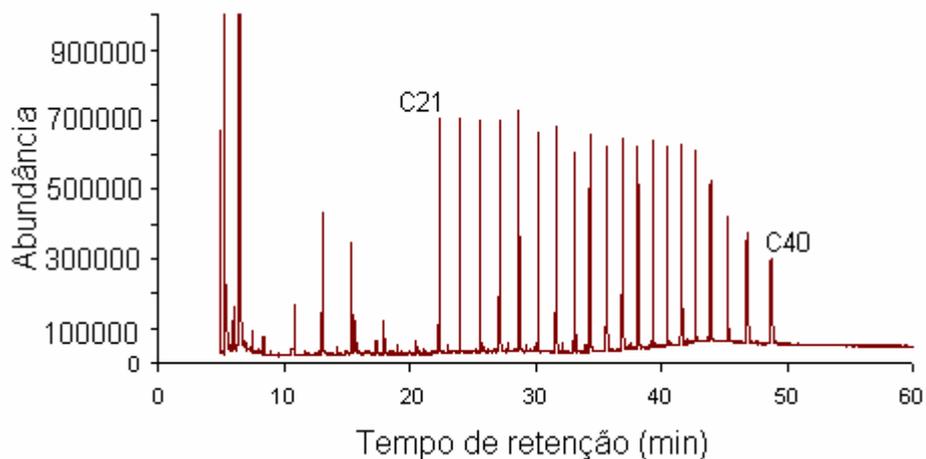


Figura 8: Cromatograma obtido por GC/MS do padrão C21 a C40 (5 mg/L, em hexano destilado). Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.

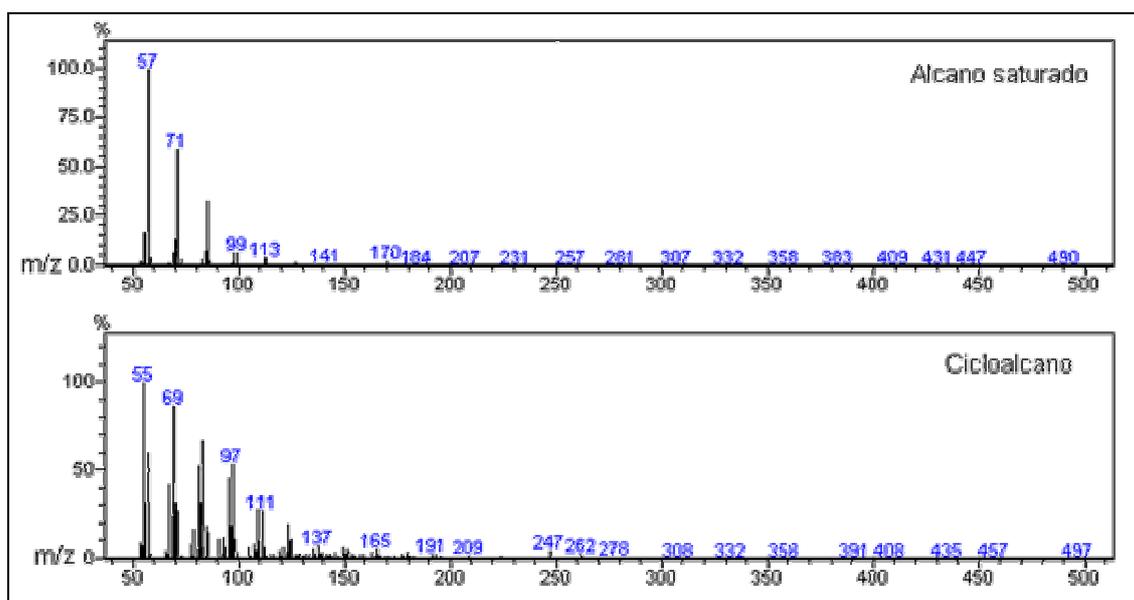


Figura 9: Espectros de massas de alcanos saturados e cicloalcanos.

Os perfis cromatográficos dos hidrocarbonetos analisados nas amostras estão apresentados nas figuras 10 a 15. Todas as análises foram realizadas de acordo com as condições cromatográficas apresentadas na tabela 4.

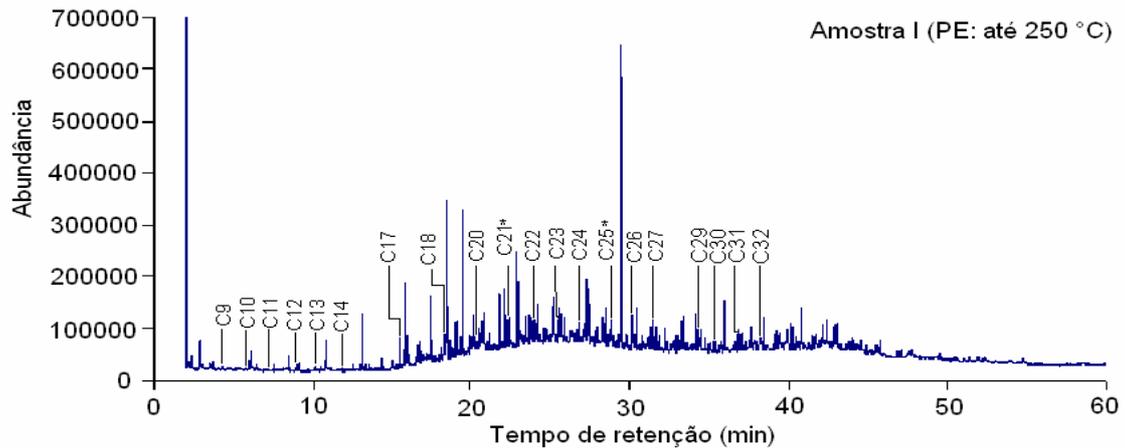


Figura 10: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra I obtido por GC/MS. Os compostos marcados com o (*) representam compostos cíclicos presentes na amostra.

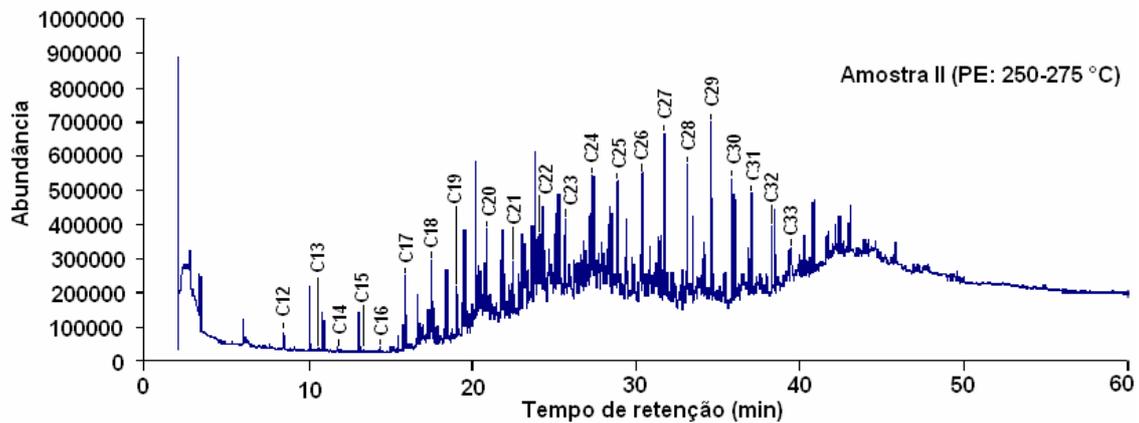


Figura 11: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra II obtido por GC/MS.

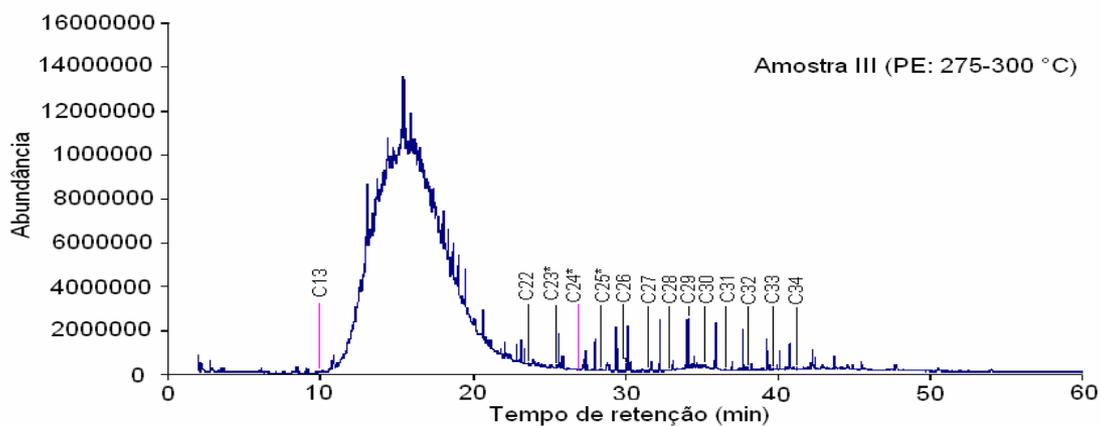


Figura 12: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra III obtido por GC/MS, com presença de UCM de compostos cíclicos compreendida entre os tempos de retenção de C13 a C24. Os compostos marcados com o (*) representam compostos cíclicos presentes na amostra.

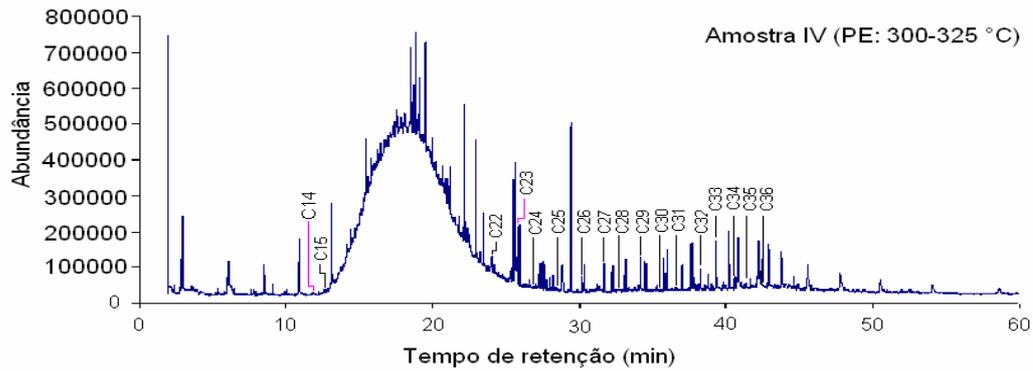


Figura 13: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra IV obtido por GC/MS, com presença de UCM de compostos cíclicos compreendida entre os tempos de retenção de C14 a C23.

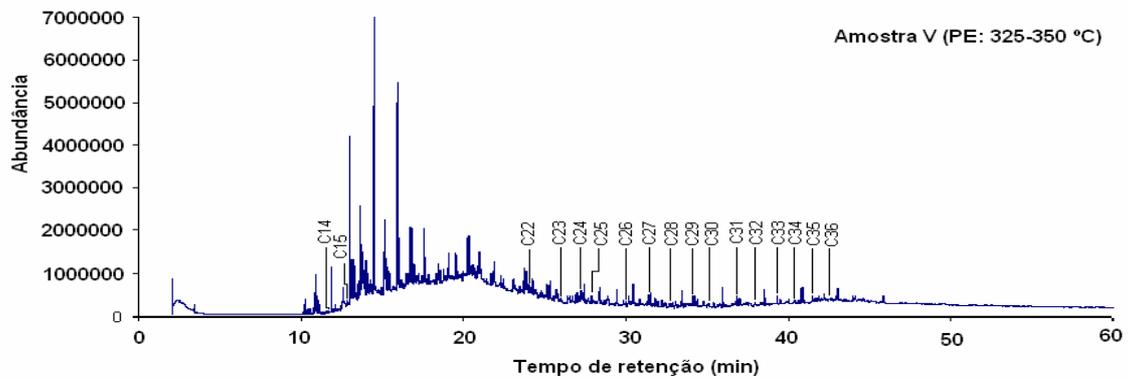


Figura 14: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra V obtido por GC/MS.

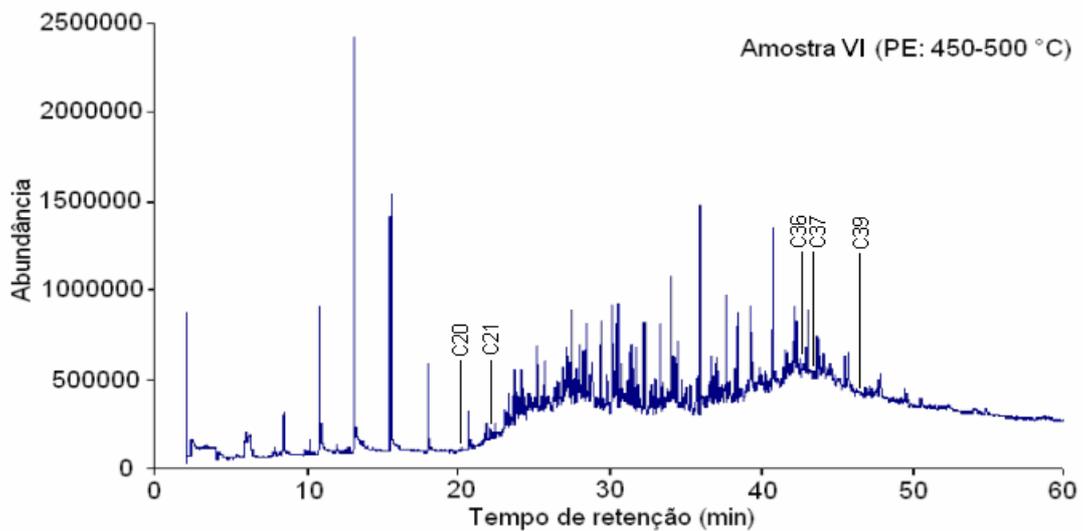


Figura 15: Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos da amostra IV obtido por GC/MS.

Observando as figuras de 10 a 15, nota-se que os perfis cromatográficos são distintos entre si. Analisando as figuras 10 e 11, pode-se perceber que as amostras apresentam misturas complexas não resolvidas (UCM) semelhantes, contendo hidrocarbonetos alifáticos distribuídos ao longo do cromatograma. Já nas figuras 12 e 13, percebe-se uma UCM com ápice no tempo de retenção de 15 e 18 minutos, respectivamente. Nesses dois casos, além dos compostos alifáticos, têm-se uma região de gaussiana com grande quantidade de compostos cíclicos, identificados a partir do espectro de massas.

Em óleos, o número de compostos não identificados conhecido como UCM, mais de 250.000 compostos, indica uma enorme quantidade de informações geoquímicas não exploradas. Esse problema vem sendo superado com o uso da cromatografia bidimensional (Ventura, 2008).

Nas amostras V e VI não há uma região onde se perceba exclusivamente a eluição de compostos cíclicos, entretanto, percebe-se que os componentes são hidrocarbonetos mais pesados.

Das amostras analisadas, a de número VI é a que possui compostos mais pesados, fato que pode ser justificado devido ao seu alto intervalo de ponto de ebulição (450-500°C). Assim, a GC/MS não foi suficiente para fazer uma caracterização mais detalhada de seus constituintes e foi proposto a utilização da cromatografia bidimensional abrangente.

Na figura, 16 tem-se a comparação da análise cromatográfica da amostra VI, da dimensão (1D) e da dimensão (2D), ambas realizadas no mesmo equipamento. As análises foram realizadas de acordo com as condições cromatográficas apresentadas na tabela 4.

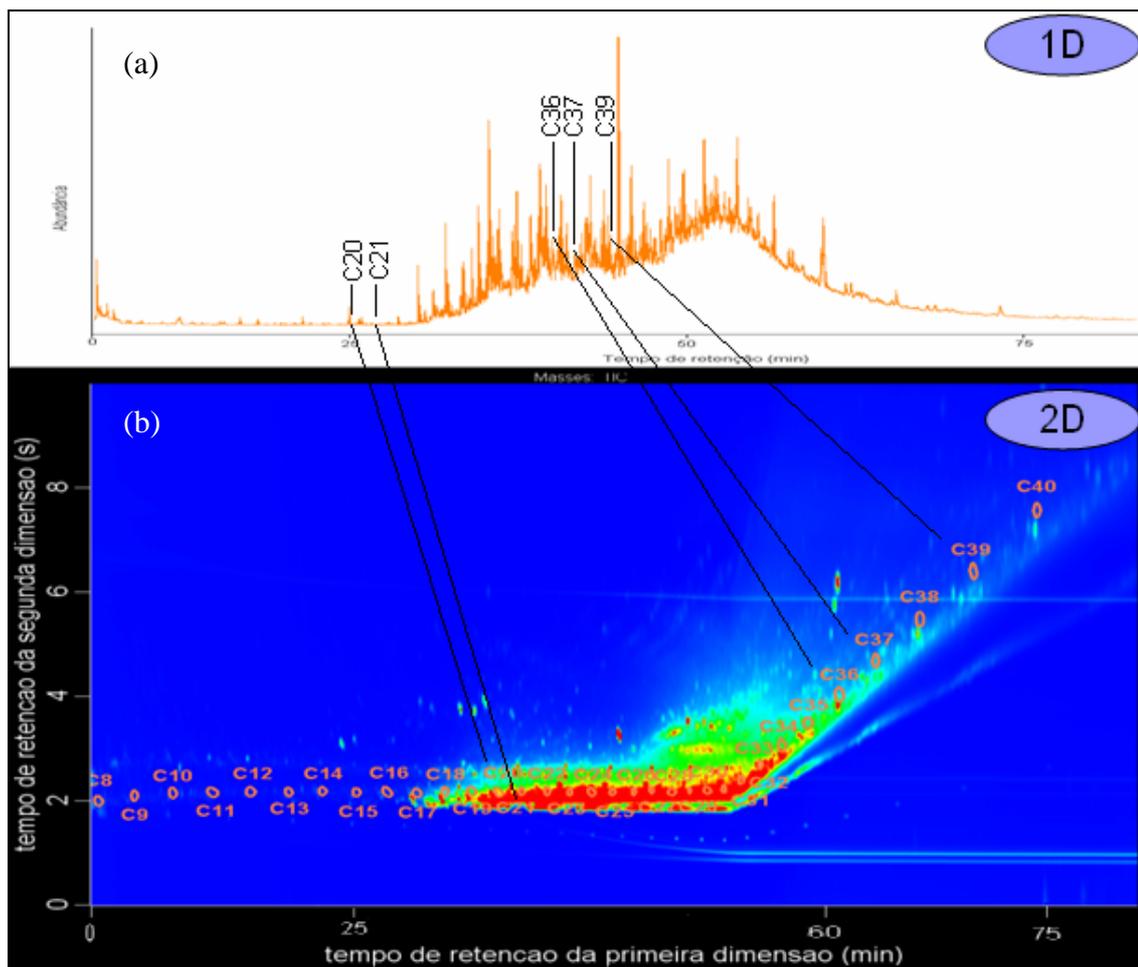


Figura 16: Cromatograma da amostra VI para 1ª dimensão por GC-FID (a) e diagrama de cores por GCxGC-FID (b), análises realizadas no mesmo equipamento.

Observa-se nesse diagrama de cores um espaço de separação maior, onde no eixo X a separação dos compostos se dá pelo PE da amostra e no eixo Y a separação na segunda coluna, formando assim um espaço bidimensional.

Os compostos C9, C10, C14, C16, C18-C22, C28 e C37 foram identificados na amostra pela cromatografia bidimensional abrangente. Já os compostos C36 e C39 identificados na análise monodimensional foram falsos positivos, uma vez que estes compostos não foram confirmados na análise por cromatografia bidimensional abrangente. Isto pode indicar a presença de outros compostos que coeluíam com estes hidrocarbonetos na cromatografia monodimensional e que são separados na GCxGC de forma mais completa e eficiente.

As figuras 17-19 mostram uma ampliação do diagrama de cores para melhor visualização da identificação dos compostos. Nesses diagramas de cores, cada ponto preto representa um composto sugerido pelo software após o tratamento de dados aplicado, como menor relação sinal ruído, área mínima, largura do pico na primeira dimensão e dos picos modulados. Os círculos representam a exata localização dos padrões no diagrama de cores, estes foram criados através do tratamento de dados imposto a amostra através da análise dos padrões de hidrocarbonetos alifáticos. Quando há um ponto dentro do círculo, indica que pode ser um composto de interesse, ou seja, um hidrocarboneto alifático. No tempo de retenção do composto C16, por exemplo, há mais de um composto o que estaria coeluinto na cromatografia monodimensional, e fazendo uso da cromatografia bidimensional, é possível identificar com maior precisão a presença do composto C16 nesta amostra.

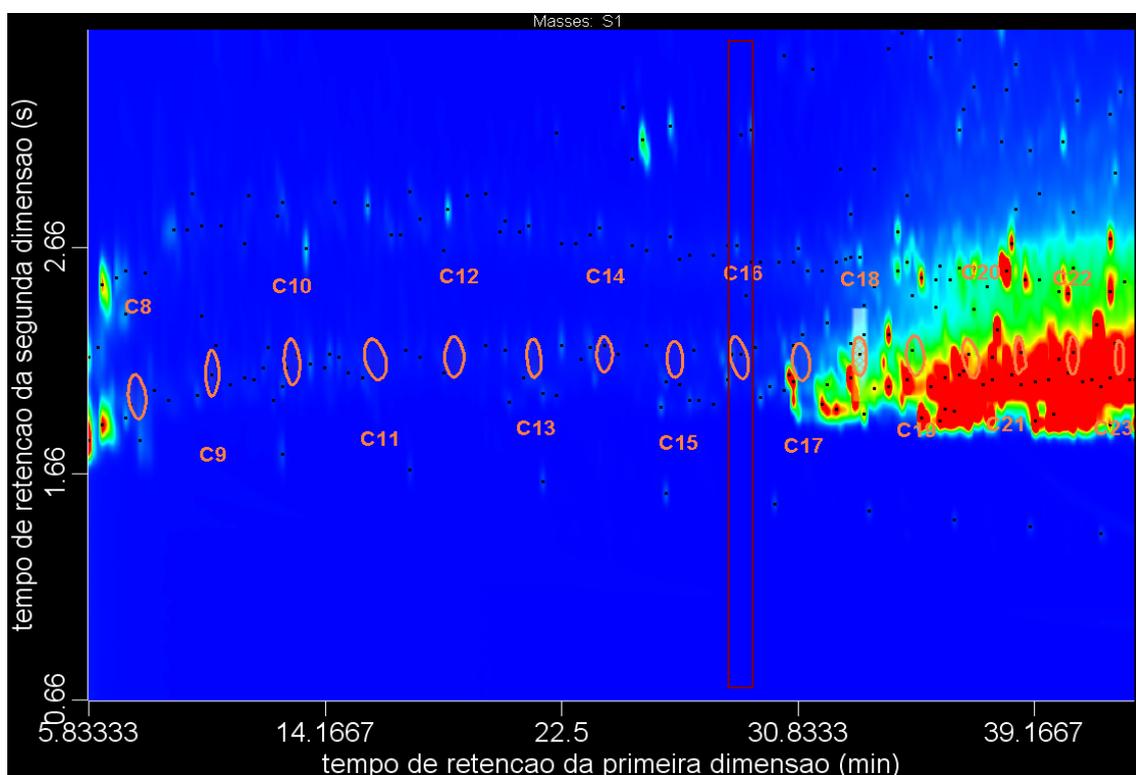


Figura 17: Diagrama de cores obtido por GCxGC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C8 ao C23.

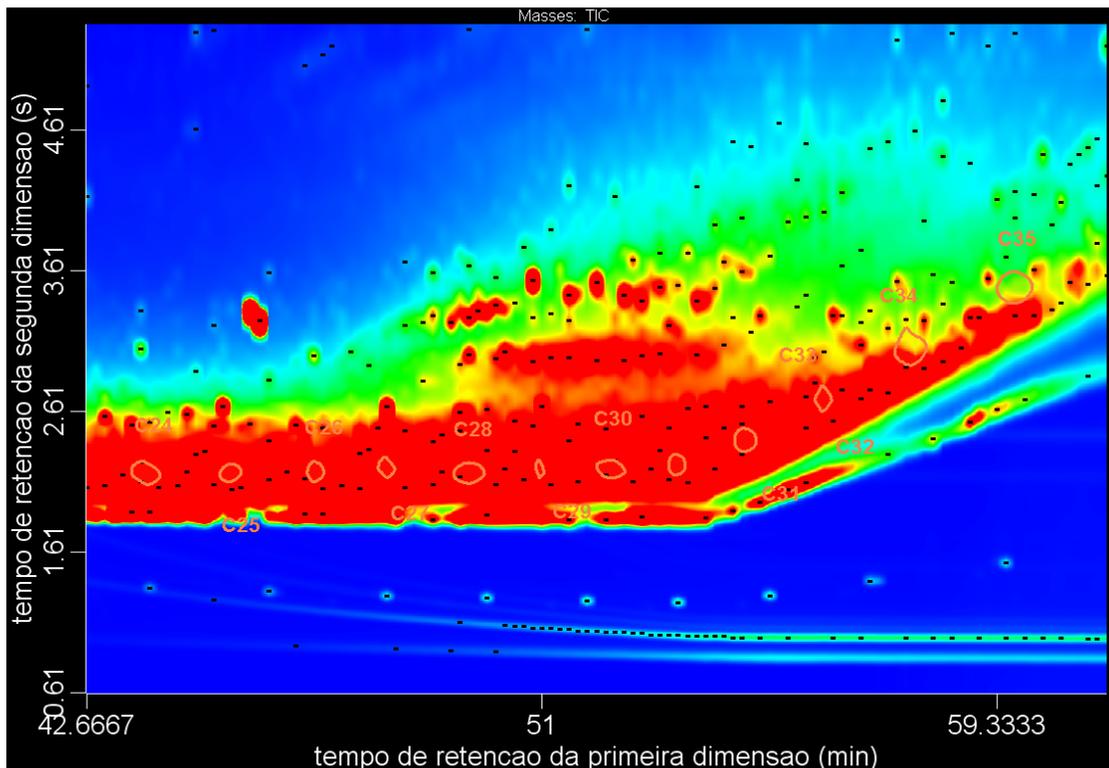


Figura 18: Diagrama de cores obtido por GCxGC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C24 ao C35.

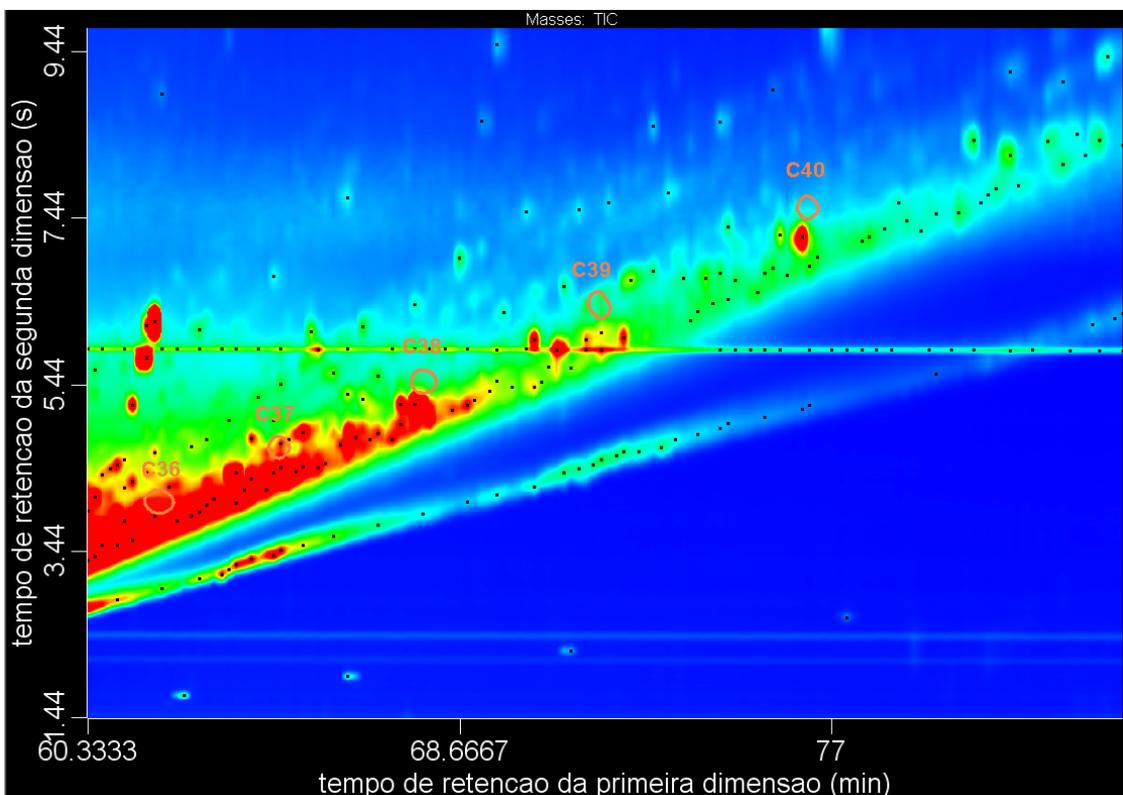


Figura 19: Diagrama de cores obtido por GCxGC-FID, referente à ampliação que compreende o tempo de retenção do C36 ao C40.

4.2 Reutilização da fase estacionária

As extrações por HPLC foram realizadas em triplicata. Para tanto, fez-se ensaios com o objetivo de verificar a reutilização da fase estacionária (sílica-gel). A figura 20 mostra o resultado cromatográfico obtido nas análises realizadas por GC/MS da primeira, segunda e terceira extração, para a amostra VI. Percebe-se que o perfil cromatográfico das três extrações se manteve semelhante, indicando que a reutilização da fase é perfeitamente possível, o que diminui o custo total da análise.

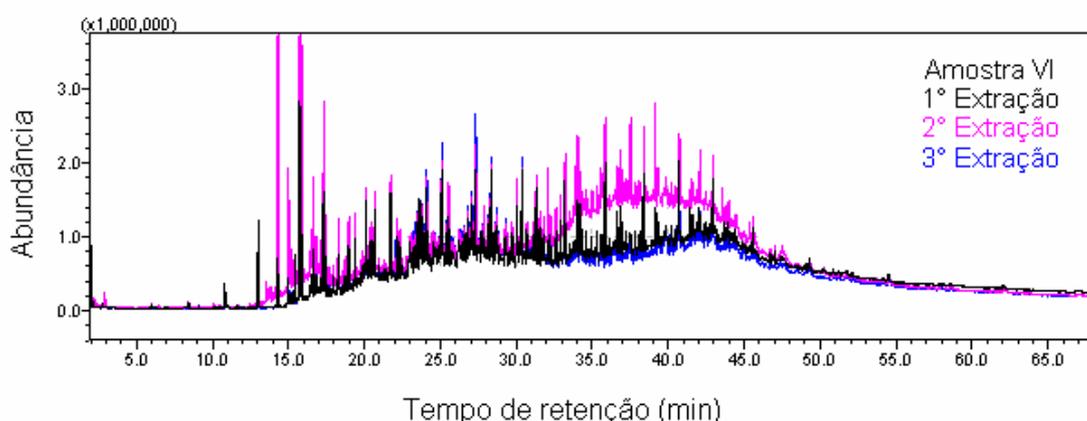


Figura 20: Cromatograma obtido por GC/MS de três extrações consecutivas da amostra de número VI. Condições cromatográficas de acordo com a tabela 4.

Entre uma extração e outra, eluiu-se pela coluna 50 mL de DCM, a fim de remover possíveis compostos que ainda estariam retidos na sílica. Assim, com o intuito de comprovar que não houve efeito de memória, foi feita a análise cromatográfica deste DCM levado à secura sob fluxo de nitrogênio e redissolvido a um volume de 300 μ L. A figura 21 mostra os cromatogramas obtidos da análise do DCM.

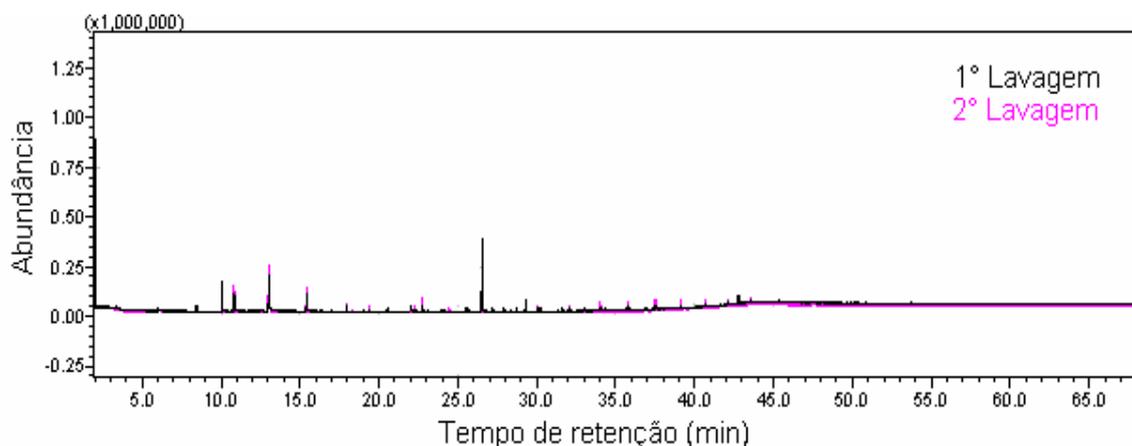


Figura 21: Cromatograma obtido por GC/MS das lavagens com DCM, da amostra de número VI.

No cromatograma acima, pode-se observar que houve praticamente uma linha de base, comprovando que a sílica pode ser reutilizada, sem a presença do efeito de memória.

5. CONCLUSÃO

5.1 Quanto ao fracionamento

A técnica HPLC mostrou-se eficiente quando comparada à técnica tradicional de cromatografia líquida em coluna aberta em relação ao tempo de análise, reprodutibilidade e redução de erros decorrentes do operador.

A hipótese de conter compostos saturados na primeira fração foi concretizada, conforme mostraram os cromatogramas obtidos por GC/MS e GC×GC-FID, indicando que o procedimento foi realizado de maneira satisfatória.

5.2 Quanto ao perfil cromatográfico

O perfil cromatográfico é dependente do PE da amostra. Quanto maior o PE, mais compostos pesados possui a amostra. E quanto mais complexa a estrutura molecular dos compostos, mais difícil é a identificação por GC/MS, fazendo-se necessário o uso da cromatografia bidimensional abrangente.

A cromatografia gasosa monodimensional não foi suficiente para resolver algumas misturas complexas, percebendo-se a coeluição de compostos como o C36 e C39 na amostra VI. A confirmação destes compostos não foi possível na GC×GC.

A GC×GC foi mais eficiente na identificação dos compostos presentes na amostra VI, o que era esperado, em função do maior espaço de separação e maior sensibilidade.

5.3 Quanto à reutilização da fase estacionária

A fase estacionária (sílica-gel) pode ser utilizada numa seqüência de três extrações consecutivas, sem efeito de memória. Esse fato foi comprovado com a semelhança do perfil cromatográfico obtido para as três extrações realizadas com o mesmo recheio. A eluição de DCM entre uma extração e

outra se mostrou eficiente como processo de lavagem da fase estacionária. A análise das lavagens da sílica com DCM confirmou a ausência de efeito de memória.

6. REFERÊNCIAS

1. AQUINO NETO F. R.; NUNES D. S. S.; **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
2. BRAITHWAITE A.; SMITH F. J., **Chromatographic Methods**. 5ª ed, Dordrecht: Ed. Kluwer Academic, 1999.
3. CAMPOS M. C. V., **Estudo dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo Marlim**.. Porto Alegre: Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto de Química, UFRGS, 2005.
4. COLLINS C. H.; BRAGA G. L.; BONATO P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006.
5. DAROUICH T.A.; BEHAR F.; LARGEAU C.; BUDZINSKI H., *Oil & Gas Science and Technology*, 60, No. 4, 681-695, 2005.
6. FENN, M. J. D.; CUSAMANO, J. A, *J. of the Am. Soc. For Mass Spc.* 4, 524, **1993**.
7. <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/origem.html>, acessado em 05.08.2008.
8. ISLAS-FLORES C. A.; GONZALEZ, E. B.; GALEANA C. L., *Energy & Fuels*, 19, 2080-2088, 2005
9. IUPAC (Analytical Chemistry Division Commission on Analytical Nomenclature). *Pure Appl. Chem.*; 1993. Disponível em
10. http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/ . Acessado em 10 nov. 2008.
11. LIMA H., **Petróleo no Brasil: A situação, o Modelo e a Política atual**. Rio de Janeiro: Ed Synergia, 2008.
12. LUZ L. P., **Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos**. Porto Alegre: Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, 1998.
13. MÜHLEN C. V.; ZINI C. A.; CARAMÃO E. B., *Quim. Nova*. 29, No. 4, 765-775, 2006.
14. NETO J. B. O.; COSTA A. J. D., *Rev. Bras. Econ*, 61, 2007.
15. OLIVEIRA C. E. **Estudos dos compostos nitrogenados em frações do petróleo**. Porto Alegre: Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química, UFRGS, 2004.
16. RUDZINSKI W. E.; AMINABHAVI T. M., *Energy & Fuels*, 14, 464-475, 2000.
17. SARAVANABHAVAN G.; HELFERTY A.; HODSON P.V.; BROWN R.S., *J. Chromatography A*, 1156, 124–133, 2007.

18. SILVESTEIN R. M.; BASSLER G. C.; MORRILL T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
19. SKOOG D. A.; Holler F. J.; Nieman T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed. São Paulo: Bookman;, 2002
20. SZKLO S. A., **Fundamentos do refino do petróleo**. Rio de Janeiro: Ed Interciência, 2005.
21. THOMAS J. E., **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2001.
22. VENTURA G. T. et al., *Organic Geochemistry*, 39, 846–867, 2008.
23. WANG Z.; FINGAS M., *Journal of Chromatography A*, 712, 321-343, 1995.
24. WANG Z.; FINGAS M., *Journal of Chromatography A*, 774, 51-78, 1997.