

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS EM
FRAÇÕES DO PETRÓLEO

ENIZ CONCEIÇÃO OLIVEIRA

Tese de Doutorado

PORTO ALEGRE

Dezembro 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS EM
FRAÇÕES DO PETRÓLEO

ENIZ CONCEIÇÃO OLIVEIRA

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.*

PORTO ALEGRE
Dezembro 2004

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

Este trabalho foi realizado pela autora, orientado pela Prof^a Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale e co-orientado pela Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão. todo o trabalho foi desenvolvido no laboratório de pesquisa E-202 e central analítica, do Instituto de Química da UFRGS.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale

Co-orientadora: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maria Isabel Machado (FURG/Rio Grande)

Prof. Dr Pedro José Sanches Filho (CEFET/RS/Pelotas)

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva (IQ-UFRGS/Porto Alegre)

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki (IQ-UFRGS/Porto Alegre)

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos amigos e amigas com os quais compartilho esta
incrível aventura que é viver...
Em especial,
aos meus pais: Augustinho e Dorcelina
aos meus irmãos e irmã: Tobias, Moisés e Denise
Sempre,
ao meu filho,
Tomás*

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Elina Bastos Caramão pelo incentivo, apoio, comprometimento profissional, amizade e orientação neste trabalho;

À Professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale pelo apoio e auxílio na orientação deste trabalho;

À Professora Doutora Maria Regina Alves Rodrigues pela amizade e correção inicial do trabalho;

As colegas e amigas do curso, em especial a Maria Cecília, Lisiane, Fernanda, Maria Inês, Carin pela amizade e companheirismo e pelas sugestões e observações valiosas;

Aos colegas, do laboratório de Química Ambiental da UFRGS pelo apoio e colaboração na Tese desenvolvida, Aline, Kelen, Rafael, Liliane;

A UNIVATES pelo estímulo durante a realização deste trabalho;

A Universidade Federal do Rio Grande Sul (UFRGS) por fornecer suporte institucional e instalações para o trabalho experimental.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
INDICE GERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABELAS	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Petróleo	6
2.2 Histórico do petróleo	7
2.3 Refino do petróleo	8
2.4 Classificação dos petróleos	9
2.5 Compostos químicos do petróleo	10
2.6 Compostos nitrogenados presentes no petróleo e derivados	12
2.7 Processos de extração de compostos nitrogenados em óleos	13
2.7.1 Extração líquido/líquido (LLE)	13
2.7.2 Extração com Soxhlet	16
2.7.3 Extração com ultra-som	16
2.7.4 Cromatografia planar ou cromatografia em camada delgada (CCD)	17
2.7.5 Cromatografia líquida em coluna	19
2.7.6 Cromatografia utilizando resina de troca iônica	21
2.7.7 Cromatografia utilizando sílica modificada	25
2.7.8 Extração em fase sólida	26
2.7.9 Extrografia	29
2.7.10 Cromatografia de coordenação	31
2.8 Processos de análise de compostos nitrogenados em óleos	33
2.8.1 Cromatografia gasosa (GC)	33
2.8.1.1 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID)	34
2.8.1.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)	36
2.8.1.3 Cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD)	37
2.8.1.4 Cromatografia gasosa com outros detectores	39
2.8.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	39
2.8.3 Outras técnicas analíticas	40
3 PARTE EXPERIMENTAL	43

	Pag.
3.1 Amostras	44
3.2 Reagentes, materiais e equipamentos	44
3.3 Preparo das soluções padrão	45
3.4 Limpeza da vidraria	46
3.5 Procedimento analítico	46
3.5.1 Pré-fracionamento	46
3.5.1.1 Pré-fracionamento com alumina neutra em coluna (CLPAN)	47
3.5.1.2 Pré-fracionamento com alumina neutra em batelada e dessorção no ultra-som	48
3.5.2 Isolamento dos compostos nitrogenados	49
3.5.2.1 Método A: Uso de resinas de troca iônica (Amberlyst A15 e A27)	50
3.5.2.1.1 Ativação das resinas Amberlyst A-27 e Amberlyst A-15	50
3.5.2.1.2 Extração dos compostos básicos e neutros em coluna	50
3.5.2.1.3 Extração dos compostos básicos e neutros em batelada e dessorção no ultra-som	52
3.5.2.2 Método B: Uso da sílica modificada com KOH e com HCl	53
3.5.2.2.1 Preparação da sílica modificada com KOH e com HCl	53
3.5.2.2.2 Isolamento dos compostos neutros e básicos em coluna	54
3.5.2.2.3 Isolamento dos compostos neutros e básicos em batelada e dessorção no ultra-som	54
3.5.2.3 Método C: Uso do Chromosorb W e Cloreto Férrico	55
3.5.2.3.1 Preparo do adsorvente Chromosorb W/FeCl ₃	55
3.5.2.3.2 Isolamento dos compostos nitrogenados utilizando coluna	56
3.5.2.3.3 Isolamento dos compostos nitrogenados em batelada no ultra-som	57
3.6 Preparo dos brancos	57
3.7 Análise cromatográfica	58
3.7.1 Análise via GC/MSD	58
3.7.2 Análise via GC/FID	60
3.7.3 Análise via GC/NPD	60
3.8 Figuras de mérito para o sistema GC/NPD	62
3.8.1 Linearidade	62
3.8.2 Precisão	62
3.8.2.1 Repetibilidade	63
3.8.2.2 Precisão intermediária	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65

	Pag.
4.1 Caracterização inicial das amostras	66
4.2 Análise cromatográfica da mistura de padrões nitrogenados	66
4.2.1 Otimização das condições de análise via GC/NPD	67
4.2.1.1 Precisão Intermediária	67
4.2.1.2 Repetibilidade	68
4.2.1.3 Linearidade	69
4.3 Desenvolvimento das metodologias analíticas	71
4.3.1 Pré-fracionamento utilizando alumina neutra	71
4.3.1.1 Aplicação à amostra de GOP	73
4.3.2 Extração utilizando resinas de troca iônica Amberlyst A15 e A27	74
4.3.2.1 Aplicação à amostra de GOP	76
4.3.3 Extração utilizando sílica modificada com KOH e com HCl	79
4.3.3.1 Aplicação à amostra de GOP	81
4.3.3.1.1 Extração em coluna	81
4.3.3.1.2 Extração em batelada utilizando ultra-som para a dessorção	85
4.3.4 Extração utilizando Chromosorb W/FeCl ₃	87
4.3.4.1 Aplicação à amostra de GOP	89
4.4 Análise da amostra de RAT através das metodologias selecionadas	92
4.4.1 Pré-separação com alumina neutra	93
4.4.2 Extração utilizando sílica modificada com KOH e HCl	93
4.4.3 Extração utilizando Chromosorb W/ FeCl ₃	95
5 CONCLUSÕES	97
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
7 ANEXOS	109
8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO	112

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig.1 Representação esquemática da destilação do petróleo	8
Fig.2 Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo	9
Fig.3 Dispositivo original para extração líquido/líquido quantitativa de compostos nitrogenados básicos	15
Fig.4 Reação da resina catiônica fortemente ácida com uma base nitrogenada	21
Fig.5 Reação da resina aniônica com uma substância de caráter ácido	22
Fig.6 Esquema de separação para derivados líquidos de carvão e petróleo	24
Fig.7 Cartucho típico empregado em SPE	26
Fig.8 Principais etapas empregadas em SPE visando o isolamento de um composto ou classe de compostos	27
Fig.9 Dispositivo experimental utilizado para extrografia	29
Fig.10 Sistema para fracionamento por extrografia	30
Fig.11 Esquema de separação proposto por Jewell e colaboradores	32
Fig.12 Esquema de um detector de ionização de chama (FID)	34
Fig.13 Esquema de um detector de nitrogênio e fósforo (NPD)	38
Fig.14 Pré-fracionamento realizado utilizando cromatografia líquida preparativa com alumina neutra	47
Fig.15 Esquema do equipamento utilizado para extração com ultra-som	49
Fig.16 Representação esquemática da separação das frações básica (B1) e neutra (N1) com obtidas com resinas de troca iônica	51
Fig.17 Esquema das colunas utilizadas para o fracionamento dos compostos nitrogenados com resinas de troca iônica	52
Fig.18 Representação esquemática da separação utilizando Chromosorb W/FeCl ₃	56
Fig.19 Cromatogramas para a mistura padrão: (A) Cromatograma do Íon Total (GC/MSD); (B) Cromatograma no GC/NPD e Cromatograma; (C) Cromatograma no GC/FID	67
Fig.20 Curvas analíticas para quinolina, isoquinolina e indol no GC/NPD	70
Fig.21 Curvas analíticas para benzo[h]quinolina, acridina e fenantridina no GC/NPD	70
Fig.22 Cromatogramas GC/FID das frações obtidas com os padrões de compostos nitrogenados no pré-fracionamento com alumina em coluna	72

	Pag.
Fig.23 Cromatogramas GC/FID das frações obtidas com os padrões nitrogenados no pré-fracionamento com alumina em batelada e dessorção no ultra-som	72
Fig.24 Cromatogramas GC/FID das frações básica e neutra, obtidas com os padrões nitrogenados em resinas Amberlyst A15 e A27 e dessorção no ultra-som	75
Fig.25 Cromatogramas GC/FID das frações básica e neutra, obtida com os padrões de compostos nitrogenados em resinas Amberlyst A15 e A27 em coluna	75
Fig.26 Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando resina Amberlyst para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- compostos básicos; B- compostos neutros	76
Fig.27 Cromatogramas (GC/NPD) utilizando resina Amberlyst para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- compostos básicos; B- compostos neutros	77
Fig.28 Cromatogramas GC/NPD da fração básica (A) e Neutra (B), do GOP	77
Fig.29 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, com resinas em batelada. A-alquil quinolinas(227 e 241 uma); B-alquil benzoquinolinas (235; 263 e 277 uma); C- alquil tetrahidrodibenzoquinolinas(233; 247 uma)	78
Fig.30 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, com resinas em batelada. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223 e 237 uma); B- alquil benzocarbazóis (245;259; 273 e 287 uma)	78
Fig.31 Cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica, obtidas com os padrões de compostos nitrogenados extraídos com sílica modificada com KOH e HCl em coluna	80
Fig.32 Cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica, obtidas com os padrões de compostos nitrogenados extraídos em sílica modificada com KOH e HCl em batelada e dessorvidos no ultra-som	80
Fig.33 Cromatogramas GC/NPD das frações do GOP em sílica modificada. A- Fração de compostos básicos; B- Fração de compostos neutros	81
Fig.34 Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada para a separação dos compostos nitrogenados, do GOP. A-Fração de compostos nitrogenados básicos; B-Fração de compostos nitrogenados neutros	82

	Pag.
Fig.35 Cromatogramas GC/NPD da fração básica, do GOP, fortificada com os padrões nitrogenados na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. A- Fração básica fortificada; B- Fração básica	83
Fig.36 Cromatogramas GC/NPD da fração neutra, do GOP, fortificada com os padrões nitrogenados na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. A- Fração neutra fortificada; B- Fração neutra	83
Fig.37 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, com sílica modificada em coluna. A- alquil quinolinas (227 e 241 uma); B- alquil benzo-quinolinas (235; 263 e 277 uma); C- alquil tetrahidrodibenzoquinolinas (233 e 247 uma)	84
Fig.38 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, com sílica modificada em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209 e 223 uma); B- alquil benzocarbazóis (231; 245; 259 e 273 uma)	84
Fig.39 Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada em batelada para a separação dos compostos nitrogenados, do GOP e dessorção no ultra-som. A- Fração de compostos nitrogenados básicos; B- Fração de compostos nitrogenados neutros	85
Fig.40 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, em sílica modificada em batelada. A- alquil quinolinas (213; 227; 241 e 255 uma); B- alquil benzoquinolinas (179; 193; 207 e 235 uma); C- alquil tetrahidrodibenzoquinolinas (233; 247; 261 e 275 uma)	86
Fig.41 41. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, em sílica modificada em batelada e dessorção realizada no ultra-som. A- alquil carbazóis (167; 181; 195; 209; 223 e 237 uma); B- alquil benzocarbazóis (217; 245; 259; 273 e 287 uma)	87
Fig.42 Cromatogramas GC/FID das frações F1CROM (extraída com hexano) e F2CROM (extraída com 1% de isopropilamina em hexano) obtidas com os padrões de compostos nitrogenados utilizando Chromosorb W/ FeCl_3 em batelada e dessorção no ultra-som	88
Fig.43 Cromatogramas GC/FID das frações F1CROM(extraída com hexano) e F2CROM(extraída com 1% de isopropilamina em hexano) obtidas com os padrões de compostos nitrogenados utilizando Chromosorb W em coluna	89
Fig.44 Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando Chromosorb W/ FeCl_3 em coluna para a separação dos compostos nitrogenados da Fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- fração com n-hexano; B- fração com 1% de isopro-pilamina em hexano; C- fração em éter etílico	90

	Pag.
Fig.45 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração com n-hexano, do GOP, em Chromosorb W/FeCl ₃ , em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (245; 259; 273; 287; 301 e 315 uma)	90
Fig.46 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração com 1% de isopropilamina em n-hexano, do GOP, extraída com chromosorb W/FeCl ₃ na coluna. A- alquil carbazóis (195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (223 uma)	91
Fig.47 Cromotograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada com KOH e HCl para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do RAT, obtida em alumina. A- fração neutra; B- fração básica	94
Fig.48 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do RAT, em sílica modificada em batelada e dessorção realizada no ultra-som. A- alquil carbazóis (195; 209; 223; 237; 251; 265 ec279 uma); B- alquil benzocarbazóis (231; 245; 259; 273; 287 e 301 uma)	94
Fig.49 Cromotograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando Chromosorb W/FeCl ₃ em coluna, para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do RAT, obtida em alumina. A- fração em n-hexano; B- fração em 1% de isopropilamina em n-hexano	95
Fig.50 Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração em n-hexano, do RAT, em Chromosorb W/FeCl ₃ em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (245; 259; 273 e 287 uma)	96

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.	
Tab.I	Classificação dos petróleos	10
Tab.II	Compostos nitrogenados isolados de petróleo e derivados utilizando resinas de troca iônica	23
Tab.III	Frações obtidas por Strachan utilizando sílica e alumina	24
Tab.IV	Aplicação da extrografia para produtos de petróleo e carvão	30
Tab.V	Resumo do procedimento de extrografia	31
Tab.VI	Resumo dos métodos analíticos mais utilizados para óleo e produtos de petróleo utilizando GC-FID	35
Tab.VII	Características das resinas Amberlyst A15 e A27	44
Tab.VIII	Características gerais dos compostos nitrogenados monitorados	53
Tab.IX	Condições Cromatográficas para a Análise dos padrões e das Amostras	61
Tab.X	Avaliação da precisão intermediária através da injeção de uma solução padrão na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, em três dias diferentes	69
Tab.XI	Avaliação da repetibilidade de injeção dos compostos nitrogenados através de uma mistura padrão na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$	69
Tab.XII	Equações das retas e coeficientes de correlação (R^2) para as misturas de padrões nitrogenados analisadas via GC/NPD, na faixa de concentração de 100 a $800 \mu\text{g L}^{-1}$	69
Tab.XIII	Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados utilizando alumina neutra para a pré-separação	72
Tab.XIV	Rendimento para a pré-separação do GOP utilizando 30,0 g de alumina neutra em coluna	73
Tab.XV	Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200mg L^{-1} utilizando resinas de troca iônica para a separação dos compostos	74
Tab.XVI	Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados utilizando sílica modificada em coluna e em batelada	79
Tab.XVII	Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados utilizando Chromosorb W/ FeCl_3 na concentração de 200mg L^{-1} em batelada e em coluna	88

	Pag.
Tab.XVIII Comparação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L ⁻¹ utilizando sílica modificada em batelada, Resinas Amberlyst em batelada e Chromosorb W/FeCl ₃ em coluna	92
Tab.XIX Rendimento para a pré-separação do RAT utilizando 45,0 g de alumina neutra em coluna	93

SIGLAS E ABREVIATURAS

AFD – detector alcalino de chama (alkali flame detector)

ATH – análise típica de hidrocarbonetos

DCM – diclorometano

EI/FT/ICR/MS – espectrometria de massas com ionização por impacto eletrônico e por ressonância ciclotron com transformada de Fourier (electronic impact / Fourier transform / ion cyclotron resonance mass spectrometry)

ESI-MS- espectrometria de massas com ionização por elétron spray (electrospray ionization / mass spectrometry)

FID – detector de ionização em chama (flame ionization detector)

GC – cromatografia gasosa (gas chromatography)

GC/AED – cromatografia gasosa com detector de emissão atômica (gas chromatography atomic emission detector)

GC/FI/TOF/HRMS – cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas com ionização de campo e resolução com detector de tempo de voo (gas chromatography / time of flight / field ionization / time-of-flight mass spectrometry)

GC x GC/NCD – cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector quimiluminescente de nitrogênio (comprehensive bidimensional gas chromatography / nitrogen chemiluminescence detector)

GC/TCD – cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (gas chromatography thermal conductivity detector)

GLP – gás liquefeito de petróleo

GOL – gásóleo leve

GOM – gásóleo médio

GOP – gasoleo pesado

¹H NMR – ressonância magnética nuclear de próton (proton nuclear magnetic resonance)

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência (high performance liquid chromatography)

HPLC-F – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (high performance liquid chromatography with fluorescence detector)

HPLC-UV – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultra-violeta (high performance liquid chromatography with ultra violet detector)

HRMS – espectrometria de massas de alta resolução (high resolution mass spectrometry)

IR – infravermelho (infrared)

ITD – detector com trapeamento de íon (ion trap detector)

ITMS – espectrometria de massas com trapeamento de íon (ion trap mass spectrometry)

LC/MS – cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (liquid chromatography / mass spectrometry)

MALDI-MS – espectrometria de massas com dessorção da matriz assistida a laser (matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry)

MS – espectrometria de massas (mass spectrometry)

MS/MS – espectrometria de massas bidimensional (tandem mass spectrometry)

oa/TOF/MST/MS – espectrometria de massas bidimensional com aceleração ortogonal, detector de tempo de voo (orthogonal acceleration time-of-flight-magnet scanning tandem mass spectrometry)

PAH – hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (polycyclic aromatic hydrocarbons)

PONA - parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos

PIONA - parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos e aromáticos

RAT – resíduo atmosférico

RV – resíduo de vácuo

SARA – saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

SEC – cromatografia com eluição seqüencial (sequential elution chromatography)

SPE – extração em fase sólida (solid phase extraction)

TIC – cromatograma do íon total (total ion chromatogram)

US - Ultra-som

RESUMO

O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis, geralmente associados à matriz orgânica. A grande maioria destes compostos nitrogenados presentes no petróleo e resíduos tem efeito muito importante na estabilidade de processos catalíticos. Por exemplo, eles podem causar o envenenamento de catalisadores, além da formação de gomas na gasolina. Um grande número de compostos básicos apresenta propriedades tóxicas, especialmente os aza heterocíclicos e aminas aromáticas primárias, que têm sido citadas como carcinogênicas. Os compostos nitrogenados neutros são em geral menos tóxicos do que os básicos, porém vários dibenzocarbazóis têm sido citados como substâncias carcinogênicas. Assim o conhecimento mais detalhado dos tipos e das concentrações dos compostos nitrogenados em produtos de petróleo e derivados se faz necessário para removê-los de maneira segura.

O petróleo é constituído por mais de uma centena de compostos, constituindo assim uma matriz bastante complexa o que impossibilita a caracterização seus derivados sem uma etapa de pré-fracionamento tal como extração líquido/líquido, extração com solvente ou cromatografia líquida preparativa.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver procedimentos analíticos para a separação e identificação de compostos nitrogenados em gasóleo pesado (GOP) e resíduo atmosférico (RAT) de petróleo brasileiro.

Para a extração dos compostos nitrogenados do GOP e RAT foi utilizado o pré-fracionamento com alumina neutra, resultando em quatro frações. A terceira fração, isolada com diclorometano, que potencialmente contém os compostos nitrogenados, foi re-fracionada utilizando: resinas Amberlyst A15 e A27; sílica modificada com KOH e HCl e Chromosorb W/FeCl₃. Foi avaliada a dessorção dos compostos nitrogenados da alumina, das resinas, da sílica modificada e do Chromosorb W/FeCl₃ por eluição em coluna e no ultra-som. A sílica modificada com dessorção dos compostos nitrogenados em batelada no ultra-som mostrou ser uma boa técnica para separar compostos nitrogenados básicos, enquanto o Chromosorb W/FeCl₃ em coluna mostrou-se um bom adsorvente para os compostos nitrogenados neutros. A cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD) apresentou-se mais sensível para a detecção de

compostos em baixa concentração. A cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (GC/MSD) permitiu a determinação dos compostos nitrogenados do GOP e RAT e a identificação de alquil quinolinas, alquil benzoquinolinas, alquil tetrahidrodibenzoquinolinas, alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis nestas amostras.

ABSTRACT

Nitrogen is an universal component of fossil fuels, generally associated with the organic portion of crude materials. With the possible exception of some petroleum products of commercial value, nitrogen compounds in petroleum and residue adversely affect many important catalyst processes and product stability. For example, they cause catalyst poisoning and are involved with gum and color formation in products. Moreover, a number of basic compounds are toxic; several of the aza heterocycles and aromatic primary amines are known, or suspected, to be carcinogens. Neutral nitrogen compounds appear, in general, to be less toxic than basic compounds, but several dibenzocarbazoles have been reported as carcinogenic substances. A detailed knowledge of the types and concentration of nitrogen compounds present in petroleum products is clearly desirable to optimize methods for their removal and specify methods for the safe handling of such materials

Petroleum is constituted of more than a hundred of compounds, being a quite complex matrix. Which sends impossible the characterization of crude oil products without a good pre-fractionation step, such as liquid-liquid extraction, solvent extraction or preparative liquid chromatography.

The goal of this work was to develop different procedures for the reliable separation and identification of nitrogen compounds in heavy gas oil (GOP) and atmospheric residue (RAT) from Brazilian petroleum

A pre-fractionation scheme was used with neutral alumina for the extraction of the nitrogen compounds from GOP and RAT, resulting in four fractions. The third fraction, isolated with dichloromethane, which potentially contains the nitrogen compounds, was fractionated by using ion exchange resins (Amberlyst A15 and A27), modified silica (SiO_2/KOH and SiO_2/HCl) and Chromosorb W modified with FeCl_3 . The desorption of the nitrogen compounds from the stationary phases (neutral alumina, resins, silica and Chromosorb W/ FeCl_3) was performed by elution in column and by sonication. Modified silica desorbed by sonication was shown to be a good technique to separate basic nitrogen compounds, while Chromosorb W/ FeCl_3 in column was better for the separation of neutral nitrogen compounds. Gas Chromatography with Nitrogen and Phosphorus Detector (GC/NPD) showed to be more sensitive for the detection of compounds at low

concentration. Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detector (GC/MSD) allowed the analysis of the nitrogen compounds of GOP and RAT and the identification of alkyl quinolines, alkyl benzoquinolines, alkyl tetrahydrodibenzoquinolines, alkyl carbazoles and alkyl benzocarbazoles in these samples.

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, xisto) são misturas complexas de hidrocarbonetos e outras substâncias orgânicas. Centenas de compostos constituem o petróleo e o carvão, variando de estrutura molecular, tamanho, polaridade, funcionalidade ou grupo químico. A composição e ocorrência de famílias específicas de hidrocarbonetos dependem do tipo de combustível, da fonte e do processo de formação¹.

O petróleo é constituído essencialmente de moléculas de hidrocarbonetos parafínicos ou naftênicos, aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais. Os gases e líquidos que compõem o petróleo têm inúmeras aplicações energéticas e industriais, para tanto essas substâncias precisam ser separadas. Este processo de separação é realizado em uma torre de fracionamento sob pressão atmosférica. As frações mais leves (exemplo Metano e gás liquefeito de petróleo - GLP) são recolhidas na forma gasosa, no topo da torre de fracionamento atmosférico. As frações intermediárias condensam no meio da torre (naftas, gasolinas, aguarrás mineral, querosene e óleo diesel)².

Uma fração pesada, denominada Resíduo Atmosférico - **RAT**, de alto ponto de ebulição, é retirada na base da torre de fracionamento. O RAT, quando colocado em uma torre de fracionamento a vácuo, fornece frações pesadas. Estas frações, de acordo com o ponto de ebulição formam importantes óleos de processo: gasóleo leve (GOL), gasóleo médio (GOM) e gasóleo pesado (GOP). O resíduo que não pode ser destilado a vácuo, constitui a fração denominada resíduo de vácuo (RV)³.

As diferentes classes químicas de compostos nitrogenados presentes em resíduos de combustíveis são responsáveis pelo envenenamento nos processos de craqueamento e refino. Além disto estes compostos causam vários problemas ambientais associados ao processamento de combustíveis. A alta complexidade do petróleo e o grande número de isômeros presentes nas amostras, dificultam a

caracterização dos compostos nitrogenados, que podem ser classificados em duas classes: básicos e neutros.

Pequenas quantidades de compostos orgânicos nitrogenados estão presentes em petróleo e derivados com a predominância de compostos heterocíclicos aromáticos tais como formas neutras de pirróis e formas básicas de piridinas ^{4,5}.

Um isolamento ideal pode auxiliar no uso alternativo destes compostos, principalmente na indústria farmacêutica. Vários artigos têm descrito a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) e a cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD) como técnicas para análise da composição de óleos⁶.

A remoção de compostos orgânicos contendo nitrogênio é uma parte muito importante durante o refino do petróleo. Suas presenças em destilados de petróleo, além do já citado envenenamento de catalisadores, podem resultar na formação de poluentes ambientais (SO_x, NO_x) durante a combustão. As presenças de compostos heterocíclicos nitrogenados influenciam a estabilidade dos combustíveis durante a estocagem.

Neste trabalho estudam-se formas de isolar e identificar os compostos nitrogenados presentes em amostras de GOP e RAT derivados do petróleo brasileiro da bacia de Campos/RJ (petróleo Marlim). Para isto foram testadas técnicas de isolamento usando alumina neutra, resinas de troca iônica, sílica modificada e chromosorb W/FeCl₃, e técnicas de análise cromatográficas (GC/FID, GC/NPD e GC/MSD).

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos previstos para o desenvolvimento deste trabalho foram:
Desenvolver metodologia analítica para a extração seletiva de compostos nitrogenados de derivados de petróleo tais como gasoleo (GOP) pesado e resíduo atmosférico (RAT);

- Desenvolver uma metodologia de análise utilizando a cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD) para identificar os compostos nitrogenados presentes no RAT e GOP;
- Determinar as figuras de mérito para a metodologia analítica usando GC/NPD;
- Otimizar a metodologia usando a cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MSD) para identificar os compostos nitrogenados presentes no RAT e GOP;
- Desenvolver técnicas de extração dos compostos nitrogenados a partir do uso de métodos cromatográficos em escala preparativa com alumina neutra, resinas de troca iônica, sílica modificada com KOH e HCl e Chromosorb W tratado com FeCl₃ anidro;
- Aplicar as técnicas de extração desenvolvidas às amostras de RAT e GOP;
- Obter uma descrição mais detalhada sobre os constituintes nitrogenados destas frações de modo a dar uma contribuição para o estudo do efeito de tais frações na estabilidade dos asfaltenos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma substância viscosa, menos densa que a água, composta por grandes quantidades de carbono, hidrogênio (hidrocarbonetos) e quantidades bem menores de oxigênio, nitrogênio e enxofre. A natureza complexa do petróleo é resultado de mais de 1200 combinações diferentes de hidrocarbonetos.

O petróleo é formado pelo processo de decomposição de matéria orgânica, restos vegetais, algas, alguns tipos de plâncton e restos de animais marinhos - ocorridos durante centenas de milhões de anos da história geológica da Terra. O início do processo de formação do petróleo está relacionado com o início da decomposição dos primeiros vegetais que surgiram na Terra.

Embora semelhante ao carvão quanto à composição química (hidrocarbonetos), o petróleo possui certas características especiais tais como ser fluido e poder migrar para além de sua fonte geradora e acumular-se em estruturas sedimentares. O petróleo ocorre normalmente em rochas sedimentares depositadas sob condições marinhas. No ambiente marinho a *plataforma continental* é a região que mais produz matéria orgânica.

Pode-se dizer também que o petróleo tem uma origem mista devido à decomposição de matéria orgânica de origem animal e vegetal. O ambiente adequado para a formação do petróleo necessita condições de manutenção de vida intensa e posteriormente, elementos de proteção contra oxidação e a destruição bacteriana.

Além do gradiente geotérmico, o tempo também é fator importante na formação de petróleo. Assume-se que diferentes volumes de petróleo seriam gerados de rochas-fonte similares se elas estivessem sujeitas à mesma temperatura, mas em intervalos de tempo diferentes.

Há milhões de anos, a matéria orgânica proveniente dos animais e das plantas foi se depositando em camadas em profundidade, no subsolo. Esta

sucessiva acumulação sofreu uma alteração constante ao longo do tempo, pela ação de várias bactérias. Desta transformação resultou o petróleo e o gás natural, que foram acumulados nas jazidas petrolíferas.

O petróleo, tem sido desde a sua descoberta uma substância natural de grande importância para o progresso da humanidade ^{2,7,8}.

2.2 HISTÓRICO DO PETRÓLEO

O petróleo, o asfalto e o betume eram conhecidos desde os primórdios da civilização. Nabucodonosor usou o betume como material de liga na construção dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Foi também utilizado para impermeabilizar a Arca de Noé. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos, e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos.

No século XVIII o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação das cidades. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias.

As primeiras tentativas de perfuração de poços de petróleo ocorreram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake. Após meses de perfuração, Drake encontrou o petróleo, a 27 de agosto de 1859.

A história do petróleo no Brasil pode ser dividida em três fases distintas:

- *até 1938, com as explorações sob o regime da livre iniciativa*. Neste período, a primeira sondagem profunda foi realizada entre 1892 e 1896, no Município de Bofete, Estado de São Paulo, por Eugênio Ferreira Camargo;

- *nacionalização das riquezas do nosso subsolo*, pelo Governo e a criação do Conselho Nacional do Petróleo, em 1938;

- *estabelecimento do monopólio estatal*, durante o Governo do Presidente Getúlio Vargas que, a três de outubro de 1953, promulgou a Lei 2004, criando a PETROBRAS ^{2,3}.

2.3 REFINO DO PETRÓLEO

A separação das frações do petróleo é feita por grupos de componentes dentro de uma faixa de destilação. Este conjunto de componentes misturados numa única faixa de destilação recebe o nome de fração. As frações mais leves (exemplo: Metano e Gás Liquefeito de Petróleo - GLP) são recolhidas na forma gasosa, no topo da torre de fracionamento atmosférico. As frações intermediárias condensam no meio da torre (naftas, gasolinas, aguarrás mineral, querosene e óleo diesel). Uma fração pesada, de alto ponto de ebulição, não chega a evaporar e é retirada na base da torre de fracionamento (resíduo atmosférico - RAT). A **Figura 1**⁹ apresenta uma representação esquemática resumida da destilação do petróleo.

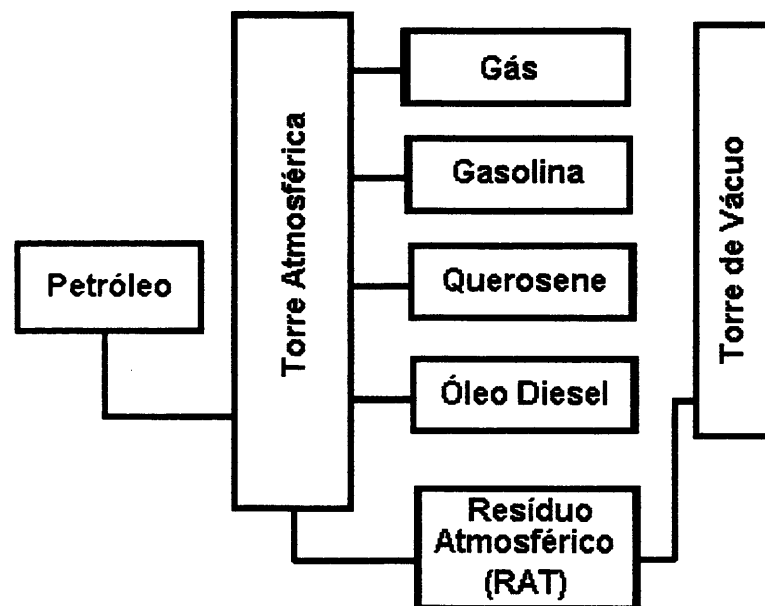


Figura 1. Representação esquemática da destilação do petróleo⁹

A fração residual da torre de fracionamento atmosférico (RAT) é rica em compostos pesados, e servem de carga para a unidade de fracionamento a vácuo

que, por meio de uma destilação mais severa - destilação a vácuo – permite a separação de outras frações comercialmente interessantes, entre elas os óleos de processo. Estas frações, de acordo com o ponto de ebulição formam importantes óleos que são denominados de: Gasóleo Leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP) e Gasóleo Residual (GOR). Na destilação a vácuo, o resíduo que não pode ser destilado constitui a fração denominada resíduo de vácuo (RV). Estes óleos são diferentes entre si, principalmente no que diz respeito às propriedades físicas, tais como, viscosidade, densidade, faixa de destilação e ponto de fulgor. A **Figura 2** apresenta o esquema de uma torre de destilação a vácuo para o RAT ^{2,3}.

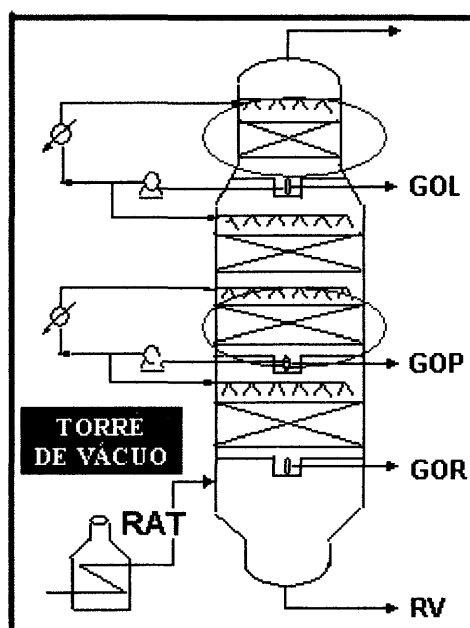


Figura 2. Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo

2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PETRÓLEOS

Existem muitas classificações para os petróleos, com objetivos distintos e com diferentes parâmetros físicos e químicos usados. Os refinadores se interessam pelas quantidades das sucessivas frações de destilação, composição

química e propriedades físicas destas frações, já os geólogos e geoquímicos tem maior interesse em identificar e caracterizar os petróleos, para relacioná-los à rocha geradora e medir seu grau de evolução ⁸.

Tissot e Welte ¹⁰ propuseram uma classificação dos petróleos com base nos teores e hidrocarbonetos presentes nos mesmos. A **Tabela I** apresenta os seis grupos de petróleos classificados por Tissot e Welte.

Tabela I. Classificação dos petróleos ¹⁰

Tipo de petróleo	Concentração no petróleo (> 210°C)		Teor de enxofre no óleo
Parafínicos	S > 50 % AA < 50 %	P > N e P > 40 %	< 1%
Parafínicos-naftênicos		P ≤ 40 % e N ≤ 40 %	
Naftênicos		N > P e N > 40 %	
Aromáticos intermediários	S ≤ 50 % AA ≥ 50 %	P > 10 %	> 1%
Aromáticos e asfálticos		P ≤ 10 % e N ≤ 25 %	
Aromáticos e naftênicos		P ≤ 10 % e N ≥ 25 %	Geralmente < 1%

S= saturados; P= parafinas; N= naftênicos; AA= aromáticos + resinas + asfaltenos

2.5 COMPOSTOS QUÍMICOS DO PETRÓLEO

Os constituintes das frações do petróleo podem ser classificados em dois grandes grupos: os hidrocarbonetos e os compostos contendo heteroátomos. Os compostos heteroatômicos contêm H, C, S, N, O, V, Ni ou Fe. A fórmula geral dos compostos é $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$ em que X, Y e Z são os heteroátomos, \underline{z} representa a deficiência de hidrogênio, \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} são o número de heteroátomos ⁶.

Os hidrocarbonetos podem ser divididos nos seguintes grupos: alcanos acíclicos (parafinas) de cadeia ramificada ou normal; alcanos cíclicos (naftenos); alcenos (olefinas) com cadeia normal ou cíclica; aromáticos (pelo menos um anel benzênico).

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 e Ferro entre outros) ⁶.

Os Compostos nitrogenados, geralmente estão presentes em menores concentrações do que os compostos sulfurados. Os compostos nitrogenados básicos são conhecidos venenos catalíticos, quando se usa catalisador próton doador ácido. Os compostos nitrogenados podem ser subdivididos em:

- compostos básicos, tais como, piridinas, quinolinas, benzoquinolinas e azacarbazóis ⁵;
- compostos neutros ou fracamente básicos (não tituláveis) como os pirróis, indóis, carbazóis, amidas e compostos do tipo porfirinas ⁵;
- compostos ácidos como as hidroxipiridinas e ácidos indol-carboxílicos ^{5,11}.

Muitas técnicas cromatográficas têm sido empregadas para a caracterização do petróleo e seus produtos. Em alguns casos (por exemplo, a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, PAH) estas técnicas são aplicadas para a separação e determinação individual dos compostos. Porém os grupos químicos presentes nas moléculas determinam as propriedades químicas de muitos combustíveis fósseis e óleos. A análise típica de hidrocarbonetos (ATH) por cromatografia, tem sido uma forma popular de caracterização química ¹.

Os métodos SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) ¹², PONA (parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos) e PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos e aromáticos), podem ser considerados ATH. As separações de amostras de acordo com o número de anéis aromáticos (mono-, di-, tri- e policíclicos) também podem ser consideradas ATH. Quase todos os combustíveis e óleos possuem alguns componentes polares tais como compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Usualmente processos analíticos para a determinação dos tipos de hidrocarbonetos, fracionamento em classes de compostos, ou identificação individual de compostos variam com o tipo de amostra, componentes presentes e suas concentrações ⁶.

2.6 COMPOSTOS NITROGENADOS PRESENTES NO PETRÓLEO E DERIVADOS

Pequenas quantidades de compostos orgânicos nitrogenados estão presentes em combustíveis fósseis, cerca de 0,1 a 2,0 %, entre eles há predominância de compostos heterocíclicos aromáticos tais como formas neutras de pirróis e formas básicas de piridinas ^{4,5}.

O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis, geralmente associados à matéria orgânica. Alguns compostos heterocíclicos nitrogenados aromáticos são suspeitos de serem carcinogênicos ¹³.

Os compostos nitrogenados neutros são menos tóxicos que os compostos nitrogenados básicos, porém os dibenzocarbazóis têm sido reportados com atividade carcinogênica. Um conhecimento detalhado dos tipos e da concentração dos compostos nitrogenados presentes em derivados de petróleo é muito importante para aperfeiçoar os métodos para a remoção dos mesmos e especificar métodos para a manipulação segura de tais produtos ^{14,15}.

Vários trabalhos relatam a presença de compostos nitrogenados em combustíveis ¹⁶⁻¹⁹.

Evidências têm demonstrado que os asfaltenos (derivados de combustíveis fósseis, insolúveis em hexano) possuem propriedades ácido/base. Gould ²⁰ utilizou estas propriedades para precipitar os asfaltenos do petróleo e carvão na forma de sais que foram posteriormente regenerados nas formas ácidas e básicas, usando adsorção em sílica/alumina.

Também baseados nas propriedades ácido/base dos compostos, muitas técnicas foram desenvolvidas para a separação dos compostos nitrogenados presentes em combustíveis fósseis ^{18,19,21-23}.

Os compostos aromáticos do carvão geralmente contêm pequena quantidade de bases tais como derivados da quinolina e da isoquinolina. Esses compostos nitrogenados podem provocar o envenenamento de catalisadores ácidos, usados em muitos processos petroquímicos.

A remoção de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre é uma parte muito importante durante o refino do petróleo. Suas presenças em destilados de petróleo, além do já citado envenenamento de catalisadores, podem resultar na formação de poluentes ambientais (SO_x , NO_x) durante a combustão. As presenças de compostos heterocíclicos nitrogenados influenciam a estabilidade dos combustíveis durante a estocagem. Alquil indóis tem sido associados à formação de sedimento em diesel combustível²⁴⁻²⁸.

Biomarcadores são fósseis moleculares derivados de organismos vivos, tipicamente complexos, formados de compostos orgânicos de carbono, hidrogênio e outros elementos. Biomarcadores são tipicamente compostos individuais, mas grupos ou séries homólogas de compostos também podem ser usados para que se identifique a específica fonte da matriz orgânica, na rocha ou no petróleo. Os biomarcadores têm muitas aplicações na geoquímica do petróleo: correlação de óleos com outras ou com fontes de rochas suspeitas; avaliação da maturidade térmica e/ou biodegradação; variação regional nas características dos óleos e nas rochas de origem; informação da cinética de geração do petróleo e história térmica^{9,29,30}.

2.7 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ÓLEOS

2.7.1 Extração líquido/líquido (LLE)

Até recentemente a técnica analítica mais usada no preparo de amostras complexas para a análise era a extração líquido/líquido³¹. Esta se baseia na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes, idealmente imiscíveis. Em geral, o analito, juntamente com os interferentes, encontra-se presente em uma matriz líquida, com, por exemplo, a água. Esta solução é colocada em um funil de separação ao qual é adicionado um solvente

orgânico imiscível com a água. O sistema é agitado e o analito passa da fase aquosa para a orgânica, enquanto os interferentes permanecem, na sua maioria na fase aquosa. Este procedimento requer grandes volumes de solventes orgânicos, apresenta custo elevado e é de difícil automação e geralmente de pequena repetibilidade/reprodutibilidade em decorrência das várias etapas envolvendo o processo³².

Inicialmente os aparatos para extração de frações de petróleo, carvão e xisto eram equipamentos bastante complexos na montagem³³.

Gouverneur³⁴ realizou a determinação de nitrogênio total em destilados de petróleo através de digestão em frasco e Kjeldahl e posterior destilação.

Burchill e colaboradores³⁵ investigaram a presença de compostos nitrogenados básicos em produtos de carvão. Utilizaram a extração líquido/líquido com diclorometano em meio ácido. As bases foram regeneradas com NaOH e extração com diclorometano. Foram identificadas alquilquinolinas, benzoquinolinas e azacompostos.

Mushrush e colaboradores³⁶ separaram os compostos nitrogenados em duas classes (compostos nitrogenados básicos e compostos nitrogenados não básicos) utilizando extração líquido/líquido com pentano, diclorometano e metanol. Nestes extratos identificaram hidrocarbonetos saturados e aromáticos, compostos heteroatômicos, tais como, piridinas, acridinas, carbazóis, quinolinas entre outros.

Yamamoto³⁷ utilizou a extração líquido/líquido e cromatografia em camada delgada para o fracionamento de azarenos no petróleo e betume.

Merdrignac e colaboradores³⁸ utilizaram dois métodos para extrair e fazer o balanço atômico e molecular dos compostos nitrogenados de petróleo. Utilizaram a extração sólido/líquido com sílica ligada a grupo sulfônico e extração aquosa ácida em fluxo contínuo. A **Figura 3** apresenta o desenho do sistema utilizado para extração líquido/líquido.

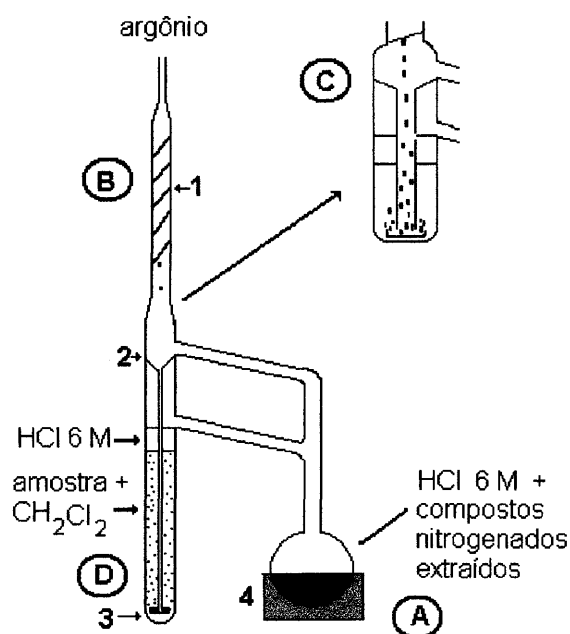


Figura 3. Dispositivo original para extração líquido/líquido quantitativa de compostos nitrogenados básicos. (1) Condensador; (2) funil; (3) placa de vidro sinterizado; (4) aquecedor.

Esquema de extração. O dispositivo montado para extração é composto de três partes: **A** – o aquecedor e frasco para a solução aquosa ácida; **D** – o extrator contendo um longo funil e uma placa de vidro sinterizado no fundo (**C**); **B** – condensador de Dimroth com extrator no topo. O sistema foi mantido sob argônio.

Mushrush e colaboradores³⁹ utilizaram extração líquido/líquido em meio a ácido clorídrico para extrair compostos nitrogenados de óleo de xisto e alcatrão. Os compostos foram extraídos em duas classes: compostos nitrogenados básicos e compostos nitrogenados não básicos. Neste trabalho foram identificados pirróis, piridinas, carbazóis, indóis, quinolinas, tetrahydroquinolinas.

2.7.2 Extração com Soxhlet

A extração com solventes orgânicos apolares ou polares usando extrator soxhlet é uma técnica de extração utilizada para se obter frações a partir de carvão, xisto, betume ou petróleo^{35,40-42}. É uma técnica de extração contínua de sólidos, ou líquidos adsorvidos em um suporte sólido, com solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição. Esta técnica apresenta a desvantagem de consumir grandes volumes de solventes e longos tempos de extração.

O extrato é mantido em contato com o solvente em ebulição durante todo o período de extração, o que se constitui em uma desvantagem deste processo pois pode ocorrer a decomposição térmica do mesmo. Outra desvantagem está associada à necessidade de evaporação de grandes quantidades de solvente ao final da extração⁴³.

2.7.3 Extração com ultra-som

O ultra-som é um processo que utiliza a energia das ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior à da capacidade auditiva humana. O ultra-som é definido com frequências acima de 20.000 Hz. Estas ondas sonoras criam uma variação de pressão no líquido gerando a cavitação (formação de bolhas de vapor ou de gás em um líquido).

A ciência do ultra-som pode ser dividida em duas áreas principais: a de alta e de baixa potência. As ondas de ultra-som de alta potência (acima de 1 W) causam mudanças físicas e químicas permanentes, por que produzem cavitação e micro fluxos de líquidos, aquecimento e ruptura dos sólidos, produzindo instabilidade na interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás. As ondas de ultra-som de baixa potência (com frequência superior a 20 KHz), são usadas em muitos campos da ciência, engenharia e medicina para ensaios e diagnósticos técnicos.

Existem dois tipos distintos de aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras: o “banho” - normalmente utilizado para limpeza de material - e a “sonda” - normalmente utilizada em laboratório de microbiologia para rompimento de células. Nestes, a fonte de energia ultra-sonora é uma cerâmica piezoelétrica disposta entre duas chapas metálicas. Este sistema constitui um transdutor piezoelétrico. O gerador de frequência transmite um sinal à cerâmica piezoelétrica, que transforma as ondas elétricas em ondas mecânicas; as chapas metálicas amplificam estes sinais, o transdutor transmite os impulsos ultra-sonoros ao meio reacional.

No “banho”, o transdutor é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultra-sonora é transmitida através de um líquido, normalmente a água. Neste caso há dispersão de energia ultra-sonora e, conseqüentemente, menor influência nos sistemas reacionais. A “sonda” encontra-se fixada na extremidade do amplificador do transdutor, em contato direto com o sistema reacional e, por isto, é mais eficiente ⁴⁴.

2.7.4 Cromatografia planar ou cromatografia em camada delgada (CCD)

Esta técnica foi introduzida por Kirchner, mas permaneceu pouco usada até os anos de 1950, quando Stahl popularizou seu uso⁴⁵. Os aspectos da CCD são:

- a fase estacionária está disposta ao longo de um plano, sobre uma lâmina de vidro, plástico ou alumínio;
- o fluxo de solvente passa por ação capilar ;
- tem-se o final quando a fase móvel chega ao final da fase estacionária;
- compostos fortemente retidos são facilmente recuperados na forma original.

A separação por CCD completa fornece zonas que podem ser bem visualizadas por suas cores ou por fluorescência ou pela aplicação de vários reagentes em spray que reagem com a amostra produzindo produtos coloridos ou fluorescentes. Informações qualitativas podem ser obtidas através da distância de

migração (valores de RF – fator de retenção) ou por comparação com compostos conhecidos em corridas simultâneas. A avaliação quantitativa pode ser acompanhada pela comparação da densidade de cor nas zonas separadas. Alternativamente o adsorvente contendo o componente desejado pode ser removido seguido de eluição da amostra e determinação por espectrometria ou espectrofluorimetria dos componentes da amostra. A CCD tem sido muito útil para a análise de aditivos em produtos do petróleo. Um exemplo é o aditivo antioxidante 2,4-dimetil 6-terc-butilfenol usado em combustível de turbina ⁴⁶.

A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) tem demonstrado eficiência para a determinação qualitativa e quantitativa de vários analitos e para separação preparativa de componentes ou classes em diferentes amostras de petróleo e derivados ^{37,47-49}.

Quase todas as aplicações da CCD ao petróleo e carvão envolvem sílica ou alumina. Usualmente a separação dos compostos é baseada em sua polaridade e força do solvente. Muitas aplicações da CCD envolvem o fracionamento preparativo por cromatografia planar. Em geral a análise quantitativa usa Detectores de UV-Vis ou fluorescência ⁵⁰.

Um grande número de estudos petroquímicos que envolvem determinação quantitativa de hidrocarbonetos utiliza CCD acoplada ao FID (CCD-FID) ⁵¹.

A grande vantagem da CCD é o fracionamento de substâncias que normalmente seriam imóveis em análises por cromatografia líquida em coluna ou mesmo por cromatografia gasosa, devido à elevada polaridade ou alta massa molecular. Herod e Kandiyoti ⁴⁸ utilizaram a cromatografia planar em sílica para separar os compostos do alcatrão de carvão. Após a extração da sílica estas amostras foram utilizadas para: caracterização no espectrômetro de massas, cromatografia por exclusão e espectroscopia de UV e fluorescência ⁴⁷.

Yamamoto³⁷ realizou o fracionamento de azarenos (compostos aromáticos com um ou mais átomos de nitrogênio no anel) durante a migração de óleos. Utilizou a extração líquido/líquido e cromatografia em camada delgada com sílica para separar os compostos, e GC/MSD para caracterizar os isômeros das alquibenzoquinolinas.

Fan e Buckley⁵² separaram os compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos do petróleo utilizando a cromatografia em camada delgada para a separação e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para a caracterização dos mesmos.

Lazaro e colaboradores⁴⁷ fracionaram o alcatrão de carvão utilizando cromatografia planar em sílica seguida de cromatografia por exclusão e análise em espectrofotômetro de UV- fluorescência.

2.7.5 Cromatografia líquida em coluna

A Cromatografia Líquida em Coluna ou Cromatografia de Adsorção (CA) foi desenvolvida como uma alternativa à extração líquido/líquido, pois reduz o tempo de análise e diminui o consumo de solventes, entre outras vantagens. Na CA coloca-se a amostra previamente dissolvida em pequena quantidade de solvente no topo de uma coluna de vidro, contendo uma fase estacionária apropriada. Os analitos serão seletivamente adsorvidos na fase estacionária. Quando se adiciona a fase móvel, estes analitos deslocam-se lentamente através da coluna. Os compostos que possuem pouca afinidade pela fase estacionária deslocam-se rapidamente, enquanto que os que interagem mais fortemente com a fase estacionária são retardados, permitindo a separação dos mesmos⁵³.

Muitos autores utilizaram sílica e/ou alumina para o fracionamento de compostos de combustíveis fósseis^{39,54-61}.

Karan e colaboradores⁶² desenvolveram um procedimento usando CA com sílica para fracionar combustíveis líquidos em oito frações: cinco apolares (saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, polinuclear aromático), uma de polaridade intermediária (resinas), duas frações polares (asfaltenos e asfaltóis).

J. C. Wu e colaboradores⁶³ realizaram a extração por adsorção de compostos aromáticos de alcatrão de carvão de Taiwan, com sílica/alumina

amorfa, γ -alumina, zeolita e NH_4 -mordenita. O teor de quinolinas encontradas nos óleos de Taiwan está numa faixa que varia de 0,03 a 8,9 %.

Midttun⁶⁴ descreve a separação das resinas de óleos crus utilizando óxido de cálcio, silanol, siloxano e talco como adsorventes.

Nishioka e colaboradores⁵⁶ separaram e identificaram compostos heterocíclicos nitrogenados e hidroxilados de carvão. Foi utilizada alumina neutra para a pré-separação em quatro frações. A fração polar foi refractionada em sílica ácida resultando duas frações, uma contendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos hidroxilados (PAHOH) e sulfurados hidroxilados (PAHSH), e a outra contendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados hidroxilados (PAHNOH).

Cený e colaboradores⁴⁰ separaram e identificaram compostos nitrogenados em alcatrão de carvão utilizando extração com Soxhlet. Esta extração forneceu três extratos: solúvel em n-hexano; solúvel em benzeno e insolúvel em n-hexano; insolúvel em benzeno. O extrato solúvel em n-hexano foi refractionado utilizando cromatografia de permeação em gel. Os extratos foram analisados por GC/MSD.

Murti e colaboradores⁶⁵ separaram moléculas contendo heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) de destilados leves de carvão e óleo hidrotratado utilizando coluna com alumina e sílica. Foi utilizada a extração aquosa ácida para separar os compostos nitrogenados em classes.

Cheng e colaboradores⁶⁶ realizaram trabalho semelhante com óleo diesel e resíduo de fluido de craqueamento catalítico.

Li e colaboradores⁶⁷ utilizaram sílica ácida em coluna para separar os compostos nitrogenados em três classes: fração nitrogenada pirrólica; fração de aminas e fração nitrogenada básica de óleos.

Boduszynski e Hurtubise⁶⁸ um sistema de coluna empacotada com Fluoropak e reservatórios para solvente acoplados a uma bomba, para separar os compostos em três classes: solúveis em hexano; solúveis em tolueno e insolúveis em hexano; solúveis em piridina e insolúveis em tolueno. Neste trabalho foram utilizadas amostras de solvente refinado de carvão.

Smith⁶⁹ Dineen⁷⁰ e colaboradores utilizaram coluna empacotada com Florisil para separar compostos nitrogenados de óleo de xisto.

2.7.6 Cromatografia utilizando resina de troca iônica

A cromatografia de troca iônica, usando resinas macroreticulares com grupos funcionais ligados a matriz de poliestireno, tem sido muito utilizada na indústria do petróleo para separar os componentes básicos e ácidos do óleo^{5,51,71-79}.

As resinas de troca iônica possuem uma cadeia de poliestireno com grupos ácidos tal como: $-\text{SO}_3\text{H}^+$ (resina fortemente ácida de troca catiônica) ou grupos básicos, tal como: $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+\cdot\text{Cl}^-$ (resina básica de troca aniônica)⁷¹. A **Figura 4** apresenta o mecanismo de retenção do analito em uma resina de troca catiônica (resina ácida).

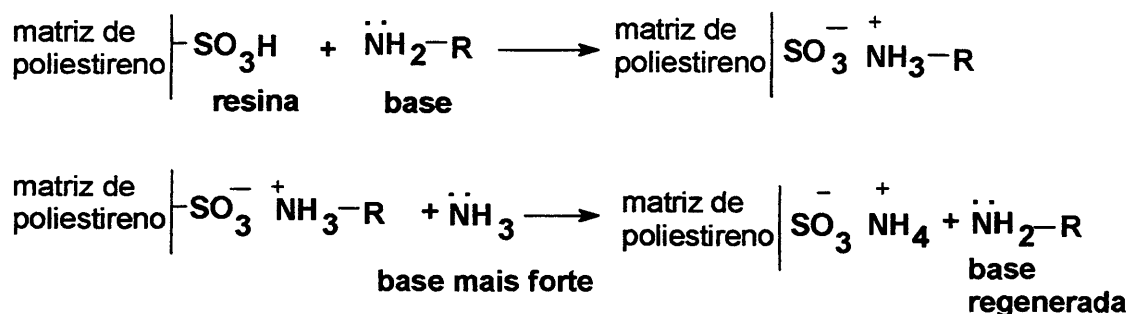


Figura 4. Reação da resina catiônica fortemente ácida com uma base nitrogenada

A **Figura 5** apresenta o mecanismo de retenção de uma resina aniônica (resina básica).

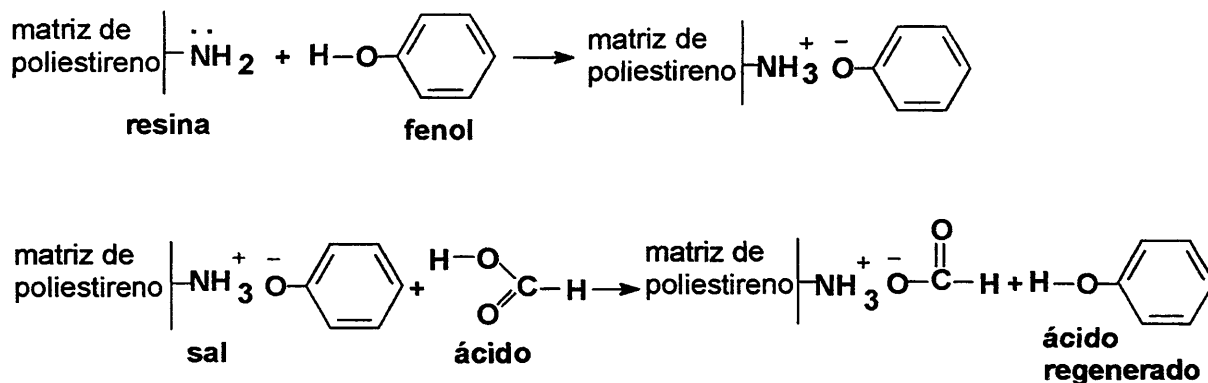


Figura 5. Reação da resina aniônica com uma substância de caráter ácido

A **Tabela II** apresenta um resumo das resinas utilizadas para a separação de compostos nitrogenados em petróleo e derivados e a técnica instrumental utilizada para a análise dos mesmos.

Strachan⁷⁸ utilizou resinas de troca iônica Amberlyst A15, A21 e A27 para separar os compostos presentes em carvão e derivados líquidos segundo o esquema apresentado na **Figura 6**. Os compostos neutros não polares foram refractionados em sílica e alumina produzindo oito frações apresentadas na **Tabela III**.

Tabela II. Compostos nitrogenados isolados de petróleo e derivados utilizando resinas de troca iônica.

Amostras	Resinas	Compostos nitrogenados identificados	Técnicas de identificação	Referências
Petróleo (fração 400 – 750 °F)	Amberlyst XN-1005 e Duolite C-10 (catiônicas); Amberlyst A29(aniônica)	carbazóis; benzocarbazóis; indóis; piridonas; piridinas	UV	5
Petróleo (fração 400 – 750 °F)	Amberlyst XN-1005 e Duolite C-10 (catiônicas); Amberlyst A29 (aniônica); Amberlyst XN-1005 (catiônica)	indóis; carbazóis; piridinas; quinolinas; benzoquinolinas; piridonas; quinolonas; benzofuranos; dibenzofuranos; naftobenzofuranos; dihidrobenzofurano	IR; UV; NMR; HRMS	75
Petróleo (fração 400 – 850 °F)	Amberlyst XN-1005 e Duolite C-10 (catiônicas); Amberlyst A29(aniônica);	indóis; carbazóis; benzocarbazóis; azaindóis; benzoimidazóis; dibenzoimidazóis; azacarbazóis; hidroxipiridinas; hidroxiquinolinas	IR; UV; NMR; HRMS	51
Petróleo (fração 850–1000 °F)	Amberlyst XN-1005 e Duolite C-10 (catiônicas);	indóis; carbazóis; benzocarbazóis; piridinas; quinolinas; benzoquinolinas; dibenzofuranos; naftobenzofuranos; dinaftobenzofuranos; dihidrobenzofuranos	IR; UV; HRMS	76
Petróleo (frações: 350– 535 °C e 535– 675 °C)	Amberlyst A-15 (catiônica)	benzo-piridinas; diazocompostos; amidas; carbazóis	IR; fluorescência; HRMS	74
Petróleo	MP-1 (aniônica) e MP-50 (catiônica)	carbazóis; naftilaminas, aminofluoreno	GC/FID	72
Petróleo (fração 700– 1000 °F)	Amberlyst A-27 (aniônica) e A-15	indóis; tetrahydroquinolina; pirróis; carbazóis; fenantridina, acridina; imidazol; indazol	HPLC; GC/NPD; GC/MSD; IR	73

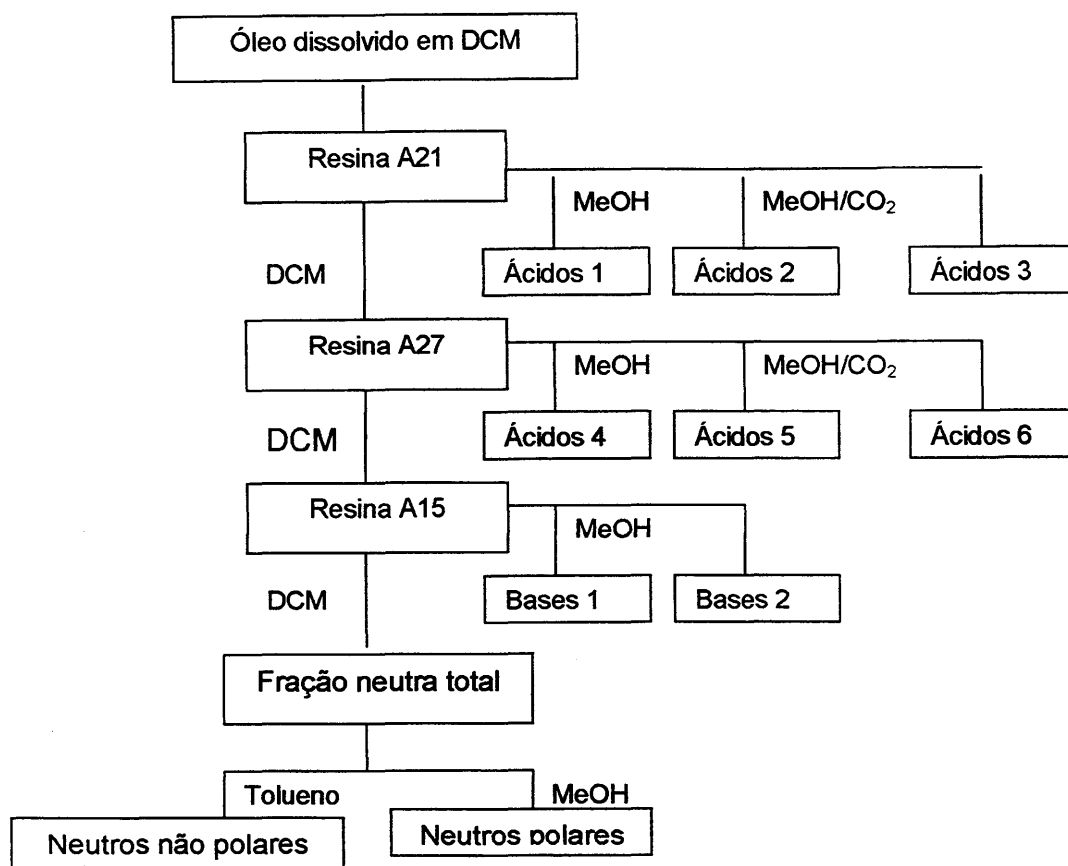


Figura 6. Esquema de separação para derivados líquidos de carvão e petróleo

78

Tabela III. Frações obtidas por Strachan⁷⁸ utilizando sílica e alumina

Fração	Eluente	Adsorvente
Saturados	n-hexano	Sílica e alumina
Aromáticos 1	Tolueno	Sílica e alumina
Aromáticos 2	Metanol	Sílica e alumina
Aromáticos 3	5 % tolueno/n-hexano	Sílica
Aromáticos 4	10 % tolueno/n-hexano	Sílica
Aromáticos 5	15 % tolueno/n-hexano	Sílica
Aromáticos polares 1	Clorofórmio	Sílica
Aromáticos polares 2	Metanol	Sílica

Snyder⁸⁰ também analisou compostos nitrogenados básicos, tais como quinolinas, piridinas e anilinas, em gasolina, realizando a extração com resina de

troca iônica Duolite C-10, os compostos foram analisados por absorção na região do ultravioleta.

2.7.7 Cromatografia utilizando sílica modificada

O mecanismo de retenção e dessorção dos analitos, quando se utiliza sílica modificada é semelhante ao que ocorre nas resinas de troca iônica. Este método tem sido muito utilizado para a separação das bases nitrogenadas presentes em combustíveis líquidos^{18,21-23}.

Sílicas com fases ligadas, principalmente grupos amino e nitrila são muito usadas para a separação de hidrocarbonetos e espécies heteroatômicas de materiais derivados do carvão por HPLC⁷¹.

Laredo e colaboradores²¹ utilizam sílica modificada com HCl e alumina para separar carbazóis, indóis e anilinas de gásóleo atmosférico e óleo leve.

Lanças e colaboradores²² usaram sílica modificada com hidróxido de potássio, ácido clorídrico e óxido de titânio para separar compostos nitrogenados de petróleo.

Choi e Gray²³ separam os compostos nitrogenados de hidroprocessamento catalítico, utilizando extração com Soxhlet, extração líquido/líquido e extração com sílica modificada com HCl. Os compostos foram separados nas seguintes classes: Quinolonas ($C_nH_{2n-5}NO$), Tetrahidropiridinas ($C_nH_{2n-1}N$), Tetrahydroquinolinas ($C_nH_{2n-7}N$), Piperidinas ($C_nH_{2n+1}N$), Compostos dinitrogenados ($C_nH_{2n-2}N_2$) e Piperidonas ($C_nH_{2n-1}NO$).

Schmitter e colaboradores⁸¹ separaram as bases nitrogenadas de petróleo e carvão utilizando sílica modificada com HCl em sistema semelhante ao soxhlet com DCM e metanol. Esta metodologia, com algumas modificações, foi usada por Caramão e colaboradores na análise de alcatrão de carvão⁸²⁻⁸⁷.

2.7.8 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE- solid phase extraction) pode ser considerada, em uma ligeira aproximação, como um processo semelhante à cromatografia líquida em coluna sendo, entretanto, realizada em pequenos cartuchos ou mini-colunas. A quantidade de fase estacionária é, em geral, menor do que a usada em cromatografia em coluna e os analitos retidos são todos recuperados usando um único eluente (solvente ou mistura de solventes). Materiais como a sílica gel, alumina, silicato de magnésio (Florisil), carvão ativo, polímeros (estireno-divinil benzeno) e fases baseadas em sílica quimicamente ligadas são amplamente empregadas em SPE ³¹.

A solução contendo o analito é colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa, de forma a penetrar no cartucho. Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, suficiente para coletar o analito em concentração já apropriada para a análise. A **Figura 7** ilustra um exemplo típico de cartucho utilizado para extração em fase sólida, enquanto a **Figura 8** mostra as principais etapas envolvidas na SPE ³².

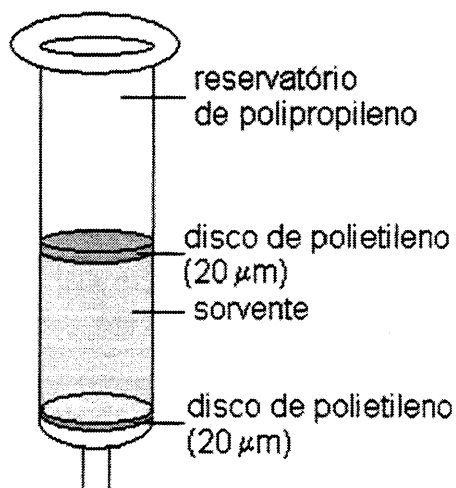


Figura 7. Cartucho típico empregado em SPE

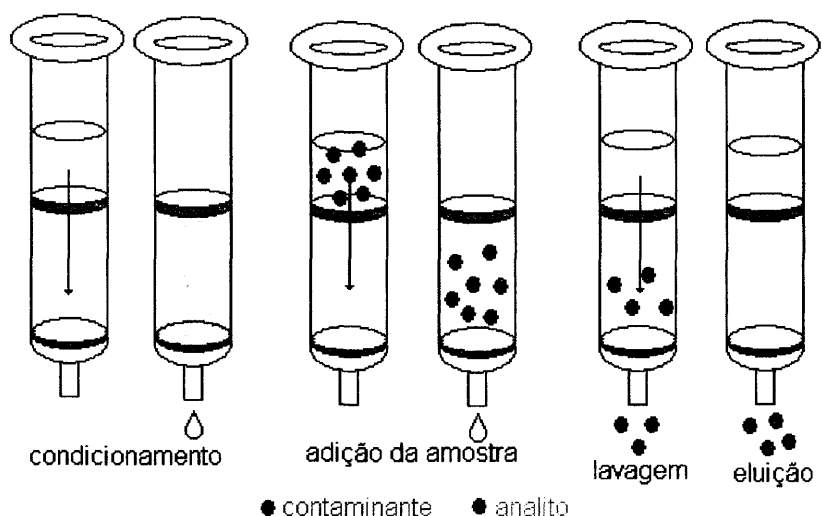


Figura 8. Principais etapas empregadas em SPE visando o isolamento de um composto ou classe de compostos

As principais etapas envolvidas na extração em fase sólida são:

- condicionamento do cartucho:** destina-se a ativar o material existente dentro do cartucho. O solvente a ser empregado dependerá principalmente do material a ser ativado. Um dos fatores mais importantes é não deixar que o material contido no cartucho seque, ou seja, não deixar que todo o solvente seja eliminado.
- adição da amostra:** esta é feita geralmente com o auxílio de uma pipeta, micropipeta ou seringa, dependendo do volume da amostra. A velocidade de aplicação da amostra pode ser crítica em alguns casos, sendo determinada pela velocidade desejada para a análise. O fluxo deve ser inferior a 2 mL por minuto.
- remoção dos interferentes:** esta etapa também é conhecida como lavagem com solvente e visa eliminar os interferentes com um solvente que não possua força suficiente para arrancar o analito do material de empacotamento. O solvente ideal é o próprio solvente da amostra.
- eluição do analito:** o analito deve ser eluído em pequena quantidade de eluente, de forma que a solução coletada já se encontre em concentração apropriada para a análise. O eluente deve eluir apenas os

analitos, mas não permitir a eluição de interferentes. Geralmente o solvente de eluição deverá ter maior força de eluição que o solvente usado na etapa anterior³².

A escolha da fase sólida apropriada depende da natureza do analito e da matriz na qual ele se encontra. Os principais mecanismos atualmente em uso em SPE são:

- adsorção
- partição (fase normal e reversa)
- troca iônica
- exclusão por tamanho

Briker e colaboradores⁸⁸ desenvolveram um método miniaturizado para a separação e quantificação de compostos nitrogenados em destilados de petróleo. Os compostos nitrogenados foram concentrados e separados em básicos e não básicos, utilizando sílica modificada com HCl, preparada segundo o procedimento proposto por Schmitter⁸¹ e colocada em um cartucho de vidro de 6 mL. A fração neutra foi retirada com diclorometano (DCM). As bases nitrogenadas foram extraídas na forma de sais clorídricos com metanol. Estes sais clorídricos foram regenerados na forma de bases livres usando hidróxido de sódio em metanol. Este método é mais simples e rápido se comparado com os descritos na literatura. A retenção seletiva das bases nitrogenadas (SPE) pode ser considerada uma etapa de "clean up" onde os interferentes são removidos com DCM.

Bennett e colaboradores⁸⁹ utilizam a extração em fase sólida com cartucho comercial de florissil (500 mg) para extrair e pré concentrar benzocarbazóis de rochas e petróleo.

Daughton e colaboradores⁹⁰ utilizaram fracionamento cromatográfico com fase reversa com cartuchos contendo sílica ligada ao grupo C₁₈. Os cartuchos de C₁₈ foram utilizados para concentrar compostos nitrogenados de águas residuais de processamento de óleo de xisto.

Roussis e Proulx⁹¹ utilizaram cartuchos LC-WCX de fraca troca catiônica, contendo ácido carboxílico funcionalizado, para preparar frações básicas do petróleo.

2.7.9 Extrografia

Extrografia é uma técnica de separação para o fracionamento de resíduos pouco voláteis de óleos destilados. Este mecanismo de separação parece ser seletivo para extração de componentes previamente adsorvidos em sílica gel ou alumina, por eluição seqüencial com solventes de polaridade crescente ⁹².

Alguns autores utilizaram a técnica de extrografia para a caracterização de petróleo, alcatrão de carvão e derivados ^{17,92-94}.

Moinelo e colaboradores ⁹² fracionaram derivados líquidos de carvão por extrografia. Eles utilizaram uma coluna de vidro (400 mm x 25 mm) empacotada com a amostra adsorvida em sílica gel. A **Figura 9** apresenta o desenho da coluna utilizada para extrografia. A seqüência de solventes utilizada foi: hexano (200 mL); hexano (36 % v/v) /benzeno (250 mL); clorofórmio (250 mL); clorofórmio (5 % v/v)/éter dietílico (300 mL); clorofórmio (7 % v/v)/etanol (325 mL) e piridina (275 mL).

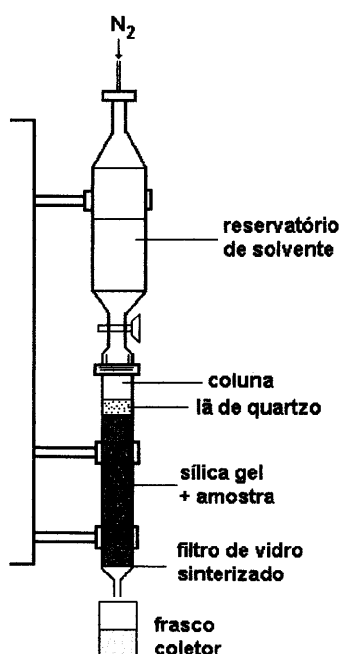


Figura 9. Dispositivo experimental utilizado para extrografia ⁹²

Alula e colaboradores⁹³ realizaram a combinação da extrografia (EX) e cromatografia com eluição seqüencial de solvente (SESC- sequential elution solvent chromatography), chamada SESC-EX. A **Figura 10** mostra o sistema geral utilizado para a extração com eluição seqüencial de solvente (SESC-EX) aplicado a amostras derivadas do carvão.

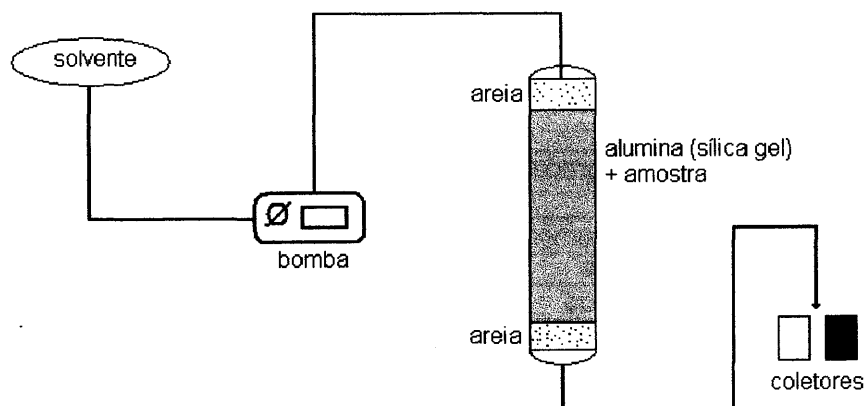


Figura 10. Sistema para fracionamento por extrografia⁹³

A **Tabela IV** apresenta os tipos de amostras, adsorventes e solventes utilizados para a extrografia.

Tabela IV. Aplicação da extrografia para produtos de petróleo e carvão⁹³

Amostra (S)	Adsorvente (A)	(razão S/A)	Solventes
Resíduo de petróleo	sílica gel	(67:100)	heptano, DCM, dimetilformamida, trietilamina/tolueno (95:5)
alcatrão de carvão	sílica gel	(44:100)	hexano, tolueno, piridina
extratos de carvão em piridina; alcatrão de carvão; extrato de fluido supercrítico	sílica gel	(44:100)	hexano/benzeno (64:36), clorofórmio, clorofórmio/éter dietílico, clorofórmio/etanol (93:7), piridina
petróleo e alcatrão de carvão	alumina	(19:100)	pentano/tolueno (96:4), clorofórmio, metanol, tetrahidrofurano (THF)

Granda e colaboradores^{17,94} fracionaram amostras de alcatrão de carvão e piches de petróleo utilizando a extrografia. Os compostos foram caracterizados utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A **Tabela**

V mostra um esquema da eluição e principais classes de compostos presentes nas sete frações obtidas.

Tabela V. Resumo do procedimento de extrografia ¹⁷

Fração	Eluente	Volume (mL)	Componentes majoritários
Fr1	h-hexano	150	hidrocarbonetos alifáticos
Fr2	hexano/benzeno (64:36)	220	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Fr3	clorofórmio	225	compostos nitrogenados não básicos
Fr4	clorofórmio/éter dietílico (95:5 v/v)	300	compostos policíclicos oxigenados aromáticos (monofenóis)
Fr5	clorofórmio/etanol (93:7)	325	compostos policíclicos nitrogenados aromáticos (azaquinolinas)
Fr6	piridina	325	compostos altamente polares
Fr7	piridina (Soxhlet)	-	compostos altamente polares

2.7.10 Cromatografia de coordenação

A técnica de cromatografia de coordenação organometálica é dependente da habilidade do composto heteroatômico de formar complexos coloridos com os íons de metal de transição, nos quais os elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre se coordenam com os orbitais *d* parcialmente preenchidos do íon metálico formando uma ligação covalente. O cátion metálico atua como ácido de Lewis e os ligantes heteroatômicos como bases de Lewis doando seus elétrons. A química de coordenação em solução já é bem conhecida, mas para propósitos de cromatografia líquida é necessário imobilizar o sal do metal de transição em um suporte inerte, tal como caolin, ou incorporar o íon metálico em uma resina macrorreticular de troca catiônica. O composto heteroatômico coordenado ao metal de transição deve ser desorvido por deslocamento químico com um ligante que forme uma ligação mais forte com o íon metálico, ou pela lavagem do complexo ligado ao suporte sólido com um solvente polar ^{71,95}.

No campo da petroquímica a cromatografia de coordenação tem sido geralmente usada para isolar compostos nitrogenados neutros residuais e outras

bases de Lewis após a remoção de ácidos e bases de Bronsted mais fortes, por cromatografia de troca aniônica e catiônica, respectivamente ^{96 12,97}.

Hartung e Jewell ⁹⁸ estudaram a complexação do nitrogênio, de destilados do petróleo, com sais de cobalto, tungstênio, molibdênio, cromo, cobre, mercúrio, ferro e zinco. Verificaram que somente os sais de Fe^{3+} e Zn^{2+} removeram os compostos nitrogenados do óleo.

Jewell e colaboradores ⁹⁶ descreveram um esquema de separação de frações de compostos polares como ácido, base e neutro contendo nitrogênio de destilado pesado de petróleo. As frações ácida e básica foram removidas com resinas aniônica e catiônica, respectivamente e a fração neutra foi obtida pela formação de complexo de coordenação com cloreto férrico suportado em argila. A **Figura 10** apresenta o esquema de separação utilizado para a extração dos compostos.

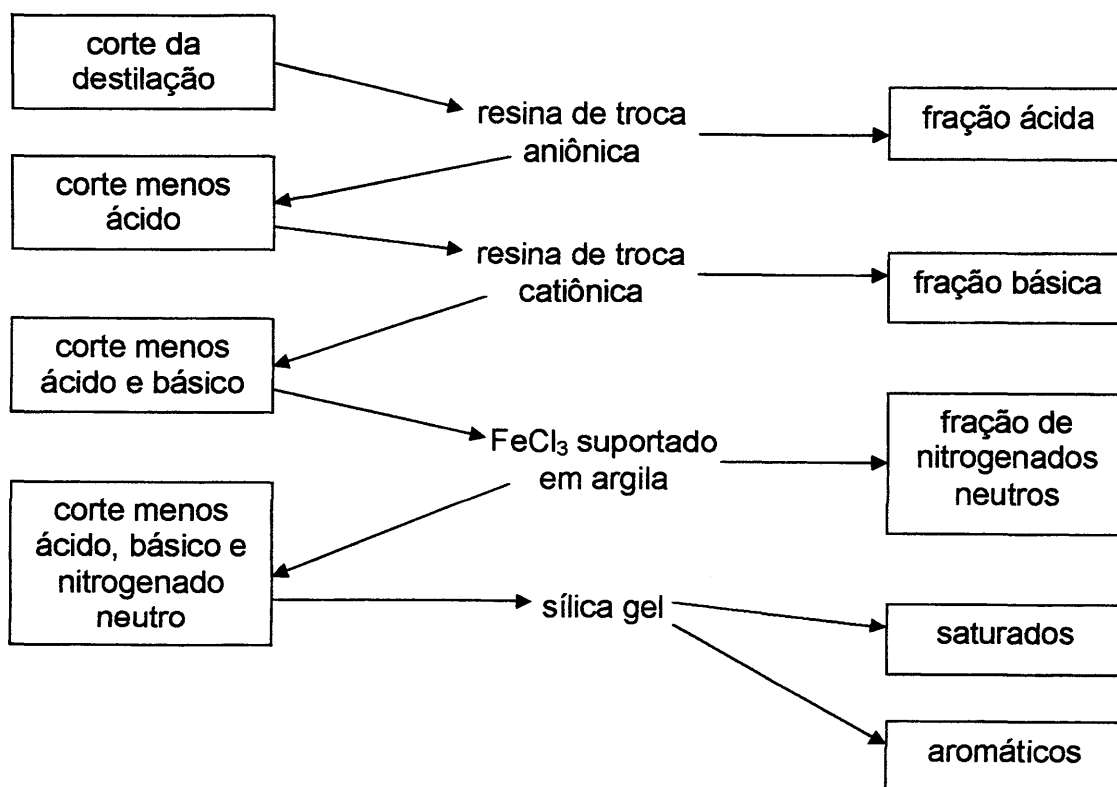


Figura 11. Esquema de separação proposto por Jewell e colaboradores ⁹⁶

Shue e Yen ⁹⁷ utilizaram amostras de óleo de xisto adsorvida em FeCl₃/argila. A amostra foi fracionada em três frações com aumento da força do solvente. A primeira fração contendo hidrocarbonetos foi obtida por eluição com cicloexano. A segunda fração foi obtida eluindo com diclorometano e esta contém os sais de ferro. A terceira fração (polar) foi eluída com etanol (50 %)/tolueno (45 %)/água (5 %).

Neves⁹⁹ usou FeCl₃/caolin para obter os compostos nitrogenados em alcatrão de carvão. Os compostos foram dessorvidos com isopropilamina em hexano e analisados por GC/MS.

Qi e colaboradores ¹⁰⁰ extraíram compostos nitrogenados de óleo diesel utilizando cloreto férrico, cloreto de zinco e cloreto de alumínio em solução alcoólica para a complexação do metal com o nitrogênio.

2.8 PROCESSOS DE ANÁLISE DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ÓLEOS

2.8.1 Cromatografia gasosa (GC)

A GC é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra entre duas fases – uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase móvel é denominada de gás de arraste, uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas, através da coluna. A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente ¹⁰¹.

A cromatografia gasosa tem sido por longo tempo vital para a indústria petroquímica. A diversidade do uso da cromatografia gasosa é atribuída a instrumentos modernos automatizados, equipados com colunas empacotadas ou capilares, detectores universais e detectores seletivos, entre outros acessórios. O **Anexo 1** apresenta a lista dos principais métodos de análise por cromatografia

gasosa aprovados pela ASTM (American Society for Testing and Materials) aplicados ao petróleo ¹.

2.8.1.1 Cromatografia Gasosa com Detector de ionização de chama (GC/FID)

O detector de ionização de chama (FID) tem seu funcionamento baseado no princípio da condutividade elétrica de um gás, que é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas por ele. A **Figura 12** ilustra um FID. O gás de arraste proveniente da coluna passa pela chama e alguns dos componentes eluídos são queimados juntamente com o gás hidrogênio (usado como combustível para a chama). Quando apenas o gás de arraste passa pela chama de hidrogênio, fluirá apenas uma corrente muito pequena. Quando estiverem presentes na amostra vaporizada, compostos orgânicos, a chama queimará estes compostos formando CO_2 , água e partículas portadoras de carga. A corrente resultante deste fluxo de partículas carregadas servirá como base para a quantificação das amostras eluídas da coluna ^{101,102}.

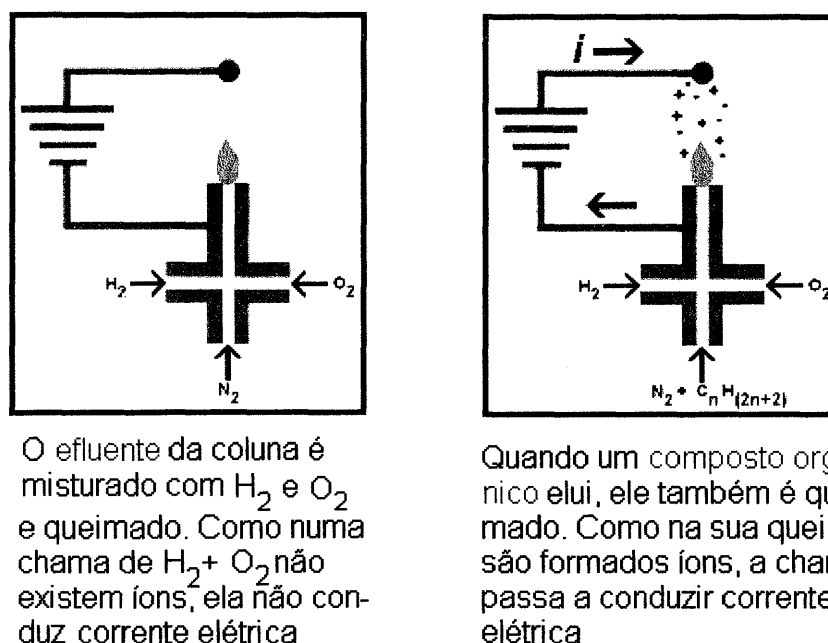


Figura 12. Esquema de um detector de ionização de chama (FID)

A **Tabela VI** apresenta um resumo dos métodos analíticos que utilizam GC/FID como técnica de análise para óleos e produtos de petróleo.

Tabela VI . Resumo dos métodos analíticos mais utilizados para óleo e produtos de petróleo utilizando GC-FID ¹⁰³.

Método	Analito	Descrição
EPA 8050	hidrocarbonetos totais em petróleo (HTP)	aplicada para compostos orgânicos voláteis não halogenados e compostos orgânicos voláteis e HTP em amostras de óleo
EPA 610	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH)	determinação de PAH em resíduos municipais e industriais
API-PHC	hidrocarbonetos em petróleo (HCP)	determinação de hidrocarbonetos em petróleo (HCP)
API-GRO	série de compostos orgânicos em gasolina	determinação da série de compostos orgânicos em gasolina
API-DRO	série de compostos orgânicos em diesel	determinação da série de compostos orgânicos em diesel

Burchill e colaboradores³⁵ utilizaram a GC/FID simultaneamente ao GC/MSD e GC/AFD (cromatografia gasosa com detector seletivo para nitrogênio com chama alcalina) para identificação de compostos nitrogenados em carvão e derivados.

White e Hoes¹⁰⁴ utilizaram a equação de Van Den Dool e Kratz para calcular o índice de retenção e identificar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) nitrogenados utilizando GC/FID.

$$I = 100 \left(n + \frac{t_{r(\text{substância})} - t_{r(n)}}{t_{r(n+1)} - t_{r(n)}} \right) \quad \text{equação 1}$$

onde:

I = índice de retenção

$t_{r(\text{substância})}$ = tempo de retenção da substância que se quer determinar o índice

$t_{r(n)}$ = tempo de retenção do padrão

$t_{r(n+1)}$ = tempo de retenção do composto eluído imediatamente depois da substância de interesse

n = número de anéis aromáticos do padrão de PAH

Muitos autores utilizaram a GC/FID simultaneamente a outros detectores para analisar os compostos presentes (hidrocarbonetos saturados, aromáticos, e compostos nitrogenados) em petróleo, carvão, óleo de xisto e derivados^{42,56,105-107}.

2.8.1.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)

Esta técnica surgiu no início da década de 80 em duas versões mais populares denominadas ITD "ion trap detector" e MSD "mass selective detector". Cada pico eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com um feixe ionizante conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons. Os íons são separados em um analisador que pode ser formado por quatro barras metálicas, denominado quadrupolo, submetido a um campo elétrico.

A interação dos fragmentos iônicos com o campo elétrico faz com que apenas íons de determinada relação massa/carga (m/z) passem intactos sem colidirem com as barras do quadrupolo. Variando-se o campo elétrico, torna-se possível efetuar uma varredura através de ampla faixa de espectro de massas de interesse¹⁰¹.

Numerosos trabalhos relatam a identificação de compostos heterocíclicos em produtos derivados do carvão usando GC/MSD. Muitos destes evidenciam a existência de compostos aromáticos policíclicos contendo dois heteroátomos; compostos contendo combinações de enxofre, nitrogênio e oxigênio^{9,35 108,109}.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada para a identificar os compostos presentes em combustíveis fósseis^{21,37,39,55,62,88,89,109,110}.

Muitos autores utilizaram GC/MS para identificar compostos orgânicos nitrogenados em petróleo e derivados^{19,23,36,38,42,66,79,111-114}.

Buchanan¹¹⁵ faz a caracterização espectral de massas de compostos contendo nitrogênio em amostras de carvão utilizando GC/MSD com ionização química.

Grimmer e colaboradores caracterizaram amostras de petróleo árabe utilizando cromatografia gasosa com detector de massas (GC/MSD). Foram identificados vários compostos aromáticos, policíclicos aromáticos que contêm nitrogênio ¹¹⁶.

Compostos orgânicos nitrogenados, como carbazóis, benzocarbazóis e seus alquil derivados têm sido utilizados como biomarcadores, no estudo de extratos de rochas no controle de sua origem e migração. A abundância de benzo[a]carbazol/ benzo[a]carbazol + benzo[c]carbazol tem sido proposta como ferramenta no estudo de velocidade na migração secundária do petróleo, em relação à maturidade do campo. A maior proporção de nitrogênio orgânico nos óleos é geralmente encontrada na porção de maior peso molecular, como os asfaltos ^{30,117,118}.

Mushrush, Shue, Ekinici e colaboradores separaram compostos orgânicos nitrogenados de óleo de xisto e alcatrão, analisando por GC/MSD ^{18,39,97}.

Burchill, Herod, Cerný, Granda e colaboradores analisaram compostos orgânicos nitrogenados de carvão e alcatrão de carvão por GC/MSD ^{17,40,48,107,119}.

Qian e Dechert ¹²⁰ utilizaram Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Alta Resolução, com Ionização de Campo e analisador de Tempo de Voo (GC/FI/TOF/HRMS) para identificar compostos sulfurados e aromáticos de gás de vácuo derivado de petróleo.

Roussis e Proulx⁹¹ utilizaram a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (GC-HRMS), espectrometria de massas com fragmentação magnética (MS/MS) e oa/TOF/MST/MS para caracterização de compostos básicos de fração pesada de petróleo.

2.8.1.3 Cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD)

O detector de nitrogênio e fósforo consiste em uma modificação do detector de ionização em chama¹²¹, e opera com um sal, geralmente de rubídio, ou

cerâmica que contenha este metal. Ao ser aquecido à temperatura alta pela chama do detector, ou por corrente elétrica, no caso da cerâmica (pérola), o metal alcalino é lançado para a fase gasosa. O mecanismo de reação da pérola do sal de metal alcalino não é completamente conhecido, mas pode-se descrevê-lo da seguinte forma:

- Os compostos orgânicos contendo nitrogênio, separados na coluna cromatográfica, são transformados em radicais ciano (CN^*) após sua decomposição térmica na superfície do metal aquecido;
- Os elétrons descarregados pela superfície do metal são fornecidos ao radical CN^* que se transforma em íon cianeto (CN^-);
- Estes íons se combinam com o hidrogênio, fornecido à saída da coluna, enquanto o metal alcalino se transforma em cátion após emitir elétrons, gerando uma corrente que é transformada em sinal cromatográfico.

Um mecanismo muito semelhante pode ser proposto para compostos fosforados, os quais formariam os íons PO_2^- ^{101,102,121}. A **Figura 13** mostra o desenho esquemático de um detector de nitrogênio e fósforo.

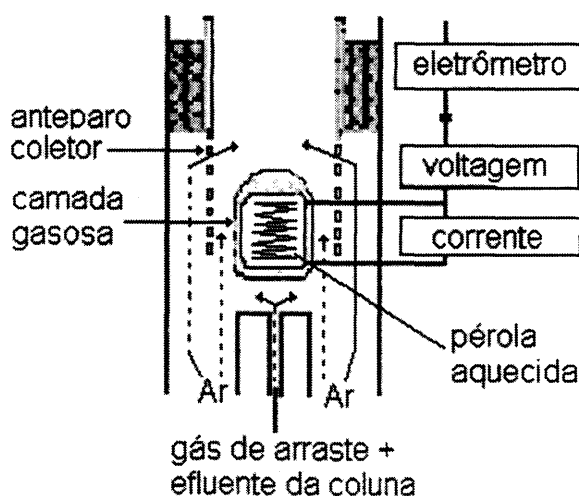


Figura 13. Esquema de um detector de nitrogênio e fósforo (NPD) ¹⁰¹

Nishioka ⁵⁶, Li ¹⁰⁵, Lanças ¹⁹ identificaram compostos heterocíclicos nitrogenados aromáticos hidroxilados em carvão e óleos crus, utilizando GC/NPD.

Albert ¹⁶ identificou compostos nitrogenados em petróleo e gasóleo de vácuo utilizando GC/NPD. Neste trabalho é realizado teste de linearidade para o GC/NPD e GC/FID. A faixa de linearidade para o GC/NPD varia de 0,2 a 1000 mg L⁻¹ e para o GC/FID varia de 10 a 10000 mg L⁻¹.

2.8.1.4 Cromatografia gasosa com outros detectores

Murti, Briker e colaboradores^{65,88} utilizaram a cromatografia gasosa com detector de emissão atômica (GC/AED) para analisar compostos nitrogenados em destilados de petróleo. Zeuthen e colaboradores¹²² também analisaram compostos nitrogenados em misturas de gasóleo e seus produtos hidrotratados por GC/AED. Shiraishi e colaboradores¹²³ utilizaram GC/AED para analisar os produtos de desulfurização e denitrogenação fotoquímica de gasóleo de vácuo.

Gaylor¹²⁴ utilizou a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC/TCD) com coluna empacotada para analisar diferentes hidrocarbonetos em petróleo.

2.8.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Assim como a Cromatografia Gasosa, a HPLC também é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A separação é conseguida através da distribuição diferenciada da amostra entre duas fases – uma fase estacionária sólida ou líquida e uma fase móvel líquida.

A cromatografia líquida tem sido muito usada na indústria petroquímica, especialmente para separar compostos de maior massa molecular e polaridade. A escolha do uso da HPLC está intimamente associada à escolha do detector adequado aos compostos de interesse.

Borra, e colaboradores¹²⁵ utilizaram a HPLC-F (HPLC com detector de fluorescência) para identificar compostos policíclicos contendo nitrogênio de amostras de combustíveis fósseis.

Mao e colaboradores^{54,126} utilizaram HPLC-UV para identificar compostos nitrogenados de óleo diesel brasileiro. M. F. Ali e M. A. Ali⁷³ identificaram classes de compostos nitrogenados em destilados de alto ponto de ebulição de petróleo árabe por HPLC-UV.

Herod, Martín, Lucke e colaboradores^{119,127,128} utilizaram HPLC-UV para identificar classes de compostos presentes em carvão. Li e colaboradores¹⁰⁵ utilizaram HPLC-UV para caracterizar pirróis e piridinas heterocíclicas aromáticas de petróleo. Fan e Buckley⁵² também utilizaram HPLC-UV para análise de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos do petróleo. Esta técnica também foi usada por Frolov¹²⁹ para identificar alquil-carbazóis em petróleo.

Novotny e colaboradores¹³⁰ utilizaram micro colunas de cromatografia líquida para separar moléculas policíclicas neutras de combustível fóssil analisando por espectrometria de massas (MS).

Herod e colaboradores¹¹⁹ utilizaram cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC/MS) para analisar frações de alcatrão de carvão.

Amateis e Taylor¹³¹ utilizaram micro-cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (μ -HPLC/FTIR) para a análise de compostos nitrogenados básicos de carvão e derivados.

2.8.3 Outras técnicas analíticas

Creaser e colaboradores²⁴ utilizaram a técnica de Espectrometria de Massas usando Trapeamento de Íons e Ionização Química (ITMS/CI) para caracterizar compostos heterocíclicos nitrogenados em frações de petróleo. O método de ionização química (CI) reduz a interferência da matriz de hidrocarbonetos, através da escolha cuidadosa de um íon.

Sueves e colaboradores⁴ aplicaram a técnica de Dessorção da Matriz Assistida por Laser e Espectrometria de Massas (MALDI/MS) para identificar os

constituintes do resíduo insolúvel em n-hexano e com massa na faixa de 300-2000, de dois resíduos de petróleo Europeu, previamente fracionados usando solvente (heptano) e separados em coluna cromatográfica. Os resíduos e as frações separadas foram também caracterizados por cromatografia por exclusão (SEC) e por espectroscopia de UV-fluorescência.

Creaser e colaboradores²⁴ utilizaram ionização química seletiva para identificar compostos heterocíclicos nitrogenados e sulfurados de petróleo por espectrometria de massa com aprisionamento de íon (ITMS).

Porter e Mayer¹³² analisaram resinas fracionadas segundo o método SARA utilizando espectrometria de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS).

Muitos autores utilizam espectroscopia no infravermelho (IR) para caracterizar as bandas de N e grupos OH em frações de petróleo, carvão e xisto^{51,64,73,74,78,97,129,133,134}.

Cosultchi¹³⁵ utilizou espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para analisar a contribuição de compostos orgânicos e minerais na formação de depósitos sólidos dentro de poços de petróleo.

Deelchand¹³⁶, Suelves⁴ e colaboradores utilizaram espectrometria de massas com dessorção da matriz assistida por laser (MALDI-MS)(matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry) para analisar resíduos de carvão e resíduos pesados de petróleo. Karaca¹³⁷ utilizou eluição seqüencial com solvente (SESC) em escala preparativa e MALDI-TOF-MS para analisar a distribuição da massa molecular de hidrocarbonetos líquidos pesados.

Miltra-Kirtley e colaboradores¹³⁸ utilizaram espectroscopia de absorção de raio-X (XANES) para estudar a química do nitrogênio em amostras de betumes.

Miyabayashi e colaboradores¹³⁹ utilizaram Espectrometria de Massas com Ionização Eletrônica, Ressonância de Íon Ciclotron e Transformada de Fourier (EI/FT/ICR/MS) para identificar hidrocarbonetos e compostos contendo heteroátomos em resíduo de vácuo.

Wang e colaboradores¹⁴⁰ utilizaram a cromatografia gasosa bidimensional (GC x GC/NCD – cromatografia gasosa com detector de quimiluminescência para

nitrogênio) para realizar a especificação de compostos contendo nitrogênio em diesel combustível.

Smirnov e Frolov^{106,141} utilizaram a ressonância magnética nuclear de próton (¹H NMR) para identificar alquilcarbazóis obtidos do petróleo. Também utilizaram a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para separar os alquilcarbazóis em classes (carbazol, metil-carbazol, etil-carbazol).

Alguns autores utilizaram métodos de detecção por quimiluminescência para analisar amostras de petróleo, carvão, xisto e derivados^{142,143}.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de gásóleo pesado (GOP) e resíduo atmosférico (RAT), derivados do petróleo Marlim (bacia de Campos, RJ). Todas as amostras foram fornecidas pela PETROBRAS.

3.2 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As resinas Amberlyst A15 e A27, a sílica (70 - 230 mesh ASTM), a alumina neutra (70 - 230 mesh ASTM) e o Chromosorb W foram adquiridos da Sigma Aldrich. A **Tabela VII** apresenta as principais características das resinas Amberlyst A15 e A27.

Tabela VII. Características das resinas Amberlyst A15 e A27

Características	Amberlyst A15	Amberlyst A27
Grupo funcional	$-\text{SO}_3^-\text{H}^+$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+.\text{Cl}^-$
Área superficial	$50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Capacidade de troca	$4,7 \text{ meq g}^{-1}$	$2,6 \text{ meq g}^{-1}$

Os padrões utilizados (quinolina, isoquinolina, benzo[h]quinolina, indol, fenantridina, acridina, dodecano, bifenila, 1,3-dinitrobenzeno e fluoreno) foram adquiridos da Sigma Aldrich, com qualidade cromatográfica (99 % de pureza, no mínimo).

Todos os solventes, foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e destilados para posterior utilização. O hidróxido de potássio, cloreto férrico anidro e ácido clorídrico também foram adquiridos da Merck.

As análises elementares das amostras de GOP e RAT foram realizadas em um equipamento de CHN (Perkin Elmer Elemental Analyser 2400).

Para a extração por ultra-som utilizou-se o equipamento tipo banho, Thorton, T-14, potência de 100 W.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de massas, GC/MSD Shimadzu QP-5050A, utilizando impacto eletrônico (EI) como método de ionização (70 eV) e coluna capilar em sílica fundida 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 60 m de comprimento.

Para os testes de recuperação utilizou-se um cromatógrafo com detector de ionização em chama (GC/FID) Shimadzu, e coluna capilar em sílica fundida 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.

Utilizou-se também um cromatógrafo GC/NPD, Agilent 6890N, com coluna capilar de sílica fundida HP-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.

3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

Para análise por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MSD) e cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC/FID) foram utilizadas soluções contendo misturas dos padrões nitrogenados (quinolina, isoquinolina, benzo[h]quinolina, indol, fenantridina e acridina) nas concentrações de 50, 100, 200 mg L^{-1} de cada padrão, em tolueno, com a bifenila como padrão interno na concentração de 200 mg L^{-1} . Estas soluções foram

preparadas a partir de soluções estoque individuais de cada padrão cromatográfico na concentração de 1000 mg L⁻¹ em tolueno.

Para análise por cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD) foram utilizadas soluções contendo misturas dos padrões nitrogenados nas concentrações de 100, 200, 400, 600, 800 µg L⁻¹ de cada padrão, com o padrão interno (1,3 dinitrobenzeno) na concentração de 100 µg L⁻¹ em tolueno.

3.4 LIMPEZA DA VIDRARIA

A vidraria foi lavada com água e detergente, enxaguada com água destilada, após com acetona e, finalmente com n-hexano. Após esta etapa foi colocada em forno a 300°C por 30 minutos. Toda a vidraria foi envolvida com papel alumínio para evitar contaminação.

3.5 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

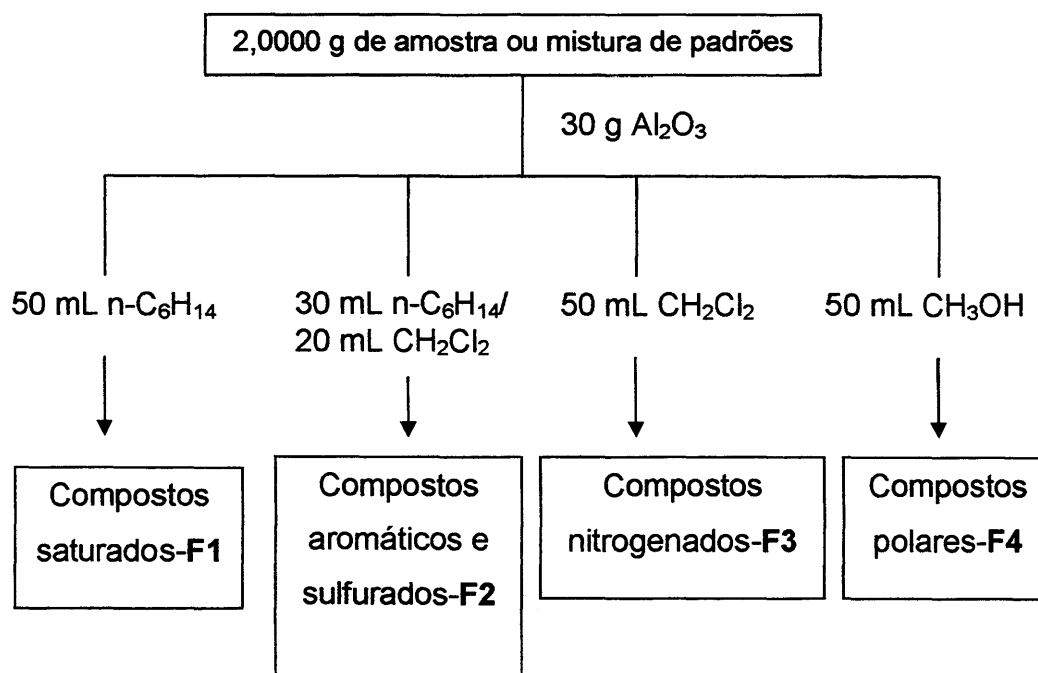
3.5.1 Pré-fracionamento

As amostras de gasóleo pesado (GOP) e resíduo atmosférico (RAT) são matrizes complexas sendo necessária uma pré-separação antes de desenvolver qualquer metodologia analítica para identificar os compostos presentes ⁴. Neste trabalho utilizou-se a alumina neutra no pré-fracionamento das amostras. Para a dessorção dos analitos adsorvidos sobre a alumina foram testadas duas técnicas: a cromatografia líquida preparativa em coluna (CLPAN) e a dessorção usando ultra-som (USAN).

3.5.1.1 Pré-fracionamento com alumina neutra em coluna (CLPAN)

O pré-fracionamento foi realizado utilizando o método desenvolvido por Shiraishi ¹²³ com algumas modificações. Trinta gramas de alumina neutra, previamente ativados a 400°C por 12 horas em forno, foram empacotados em coluna de vidro (520 mm x 15 mm) com n-hexano.

Alternativamente, a mistura de padrões ou 2,0000 g de amostra (GOP, RAT) foram dissolvidos em uma quantidade mínima de diclorometano (DCM) e depositados no topo da coluna. Os hidrocarbonetos saturados foram primeiramente eluídos com 50 mL de n-hexano (F1). Os compostos aromáticos e sulfurados foram retirados pela passagem de 50 mL de n-hexano/DCM (60:40, v/v) (F2). Os compostos nitrogenados foram eluídos com 50 mL de DCM (F3). A última fração (F4), formada pelos compostos mais polares, foi eluída com 50 mL de metanol. A **Figura 14** mostra o esquema de eluição utilizado neste pré-



fracionamento.

Figura 14. Pré-fracionamento realizado utilizando cromatografia líquida preparativa com alumina neutra

Para a recuperação dos padrões prepararam-se 5 mL de uma mistura contendo quinolina, isoquinolina, benzo[h]quinolina, indol, fenantridina e acridina, na concentração de 200 mg L⁻¹, em DCM, a partir da mistura de padrões na concentração de 1000 mg L⁻¹ de cada padrão. Utilizou-se o procedimento descrito na **Figura 14** com a mistura de padrões e as frações F1, F2, F3 e F4 obtidas foram concentradas em evaporador rotatório. Adicionou-se 1 mL de bifenila (PI) a (1000 mg L⁻¹) antes de levar ao volume final (5 mL). A Fração 3, eluída com DCM, deve conter os compostos nitrogenados objeto de estudo.

3.5.1.2 Pré-fracionamento com alumina neutra em batelada e dessorção no ultra-som

Trinta gramas de alumina neutra previamente ativada foram colocados em um frasco Erlenmeyer de 250 mL com condensador de ar para extração no ultra-som conforme esquema apresentado na **Figura 15**. Adicionaram-se à alumina 2,0000 g da amostra ou a mistura de padrões. Após agitação e repouso durante 5 minutos, extraiu-se durante 30 minutos com a seqüência de solventes mostrada na **Figura 14**. Após cada extração, a fração obtida foi filtrada e o extrato concentrado em evaporador rotatório, seco e levado a peso constante. A fração do ultra-som em DCM (USDCCM) foi utilizada para separar os compostos nitrogenados através dos procedimentos descritos a seguir.

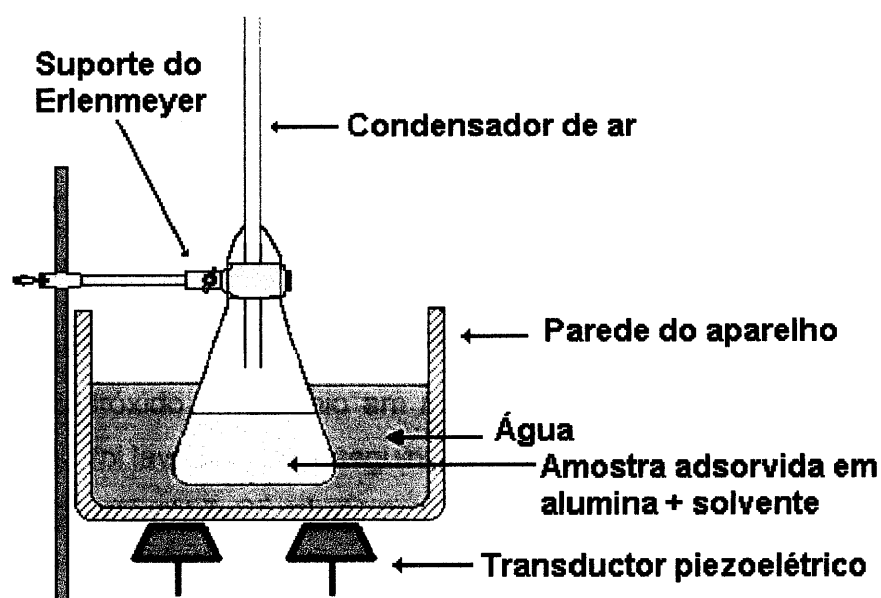


Figura 15. Esquema do equipamento utilizado para extração com ultra-som

Para a recuperação dos padrões no ultra-som utilizou-se o mesmo procedimento descrito acima, para 5 mL da mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L^{-1} . Após cada extração, a fração obtida foi filtrada e o extrato foi concentrado em evaporador rotatório, seco e levado a peso constante. Adicionou-se 1 mL de PI (1000 mg L^{-1}) antes de levar ao volume final (5 mL).

3.5.2 Isolamento dos Compostos Nitrogenados

Com o objetivo de separar os compostos nitrogenados em dois grupos (básicos e neutros), os extratos (fração F3) obtidos do pré-fracionamento via cromatografia líquida em coluna ou por extração com ultra-som foram submetidos aos procedimentos descritos a seguir como métodos A, B e C.

3.5.2.1 Método A: Uso de Resinas de Troca Iônica (Amberlyst A15 e A27)

3.5.2.1.1 Ativação das resinas Amberlyst A-27 e Amberlyst A-15

Cinco gramas de resina A27 (resina básica) foram lavados com 50 mL de solução de hidróxido de amônio em metanol (1:10) sob agitação por 5 minutos. Após a resina foi lavada com a seguinte seqüência de solventes: 25 mL de etanol; água destilada até pH 7; 25 mL de acetona e 25 mL de hexano.

Cinco gramas de resina A15 (resina ácida) foram lavadas com 50 mL de ácido clorídrico em metanol (1:10) sob agitação por 5 minutos. A resina foi lavada com a mesma seqüência de solventes da resina A27.

3.5.2.1.2 Extração dos compostos básicos e neutros em coluna

Cinco gramas de resina A-27 (resina básica), previamente ativada, foram empacotados em coluna de vidro (230 mm x 14 mm) com DCM. As frações F3 da CLPAN (**Figura 14**), USDCM e/ou a mistura de padrões, foram dissolvidas em pequena quantidade de DCM e depositada no topo da coluna. Os compostos básicos e neutros (B+N) foram eluídos com 50 mL de DCM. A fração ácida ficou retida na resina, sendo descartada ao final do processo.

Cinco gramas de Resina A-15 (resina ácida), previamente ativada, foram empacotados em coluna de vidro (230 mm x 14 mm) com DCM. A fração eluída do procedimento anterior (Bases + Neutros), foi concentrada em evaporador rotatório, diluída com pequena quantidade de DCM e depositada no topo da coluna. A fração neutra (N1) foi eluída com 50 mL de DCM. A fração básica (B1) foi eluída com 50 mL de isopropilamina em n-hexano (5 mL + 45 mL). As frações coletadas (N1 e B1) foram concentradas no evaporador rotatório até 1 mL. A **Figura 16** mostra o esquema geral deste procedimento.

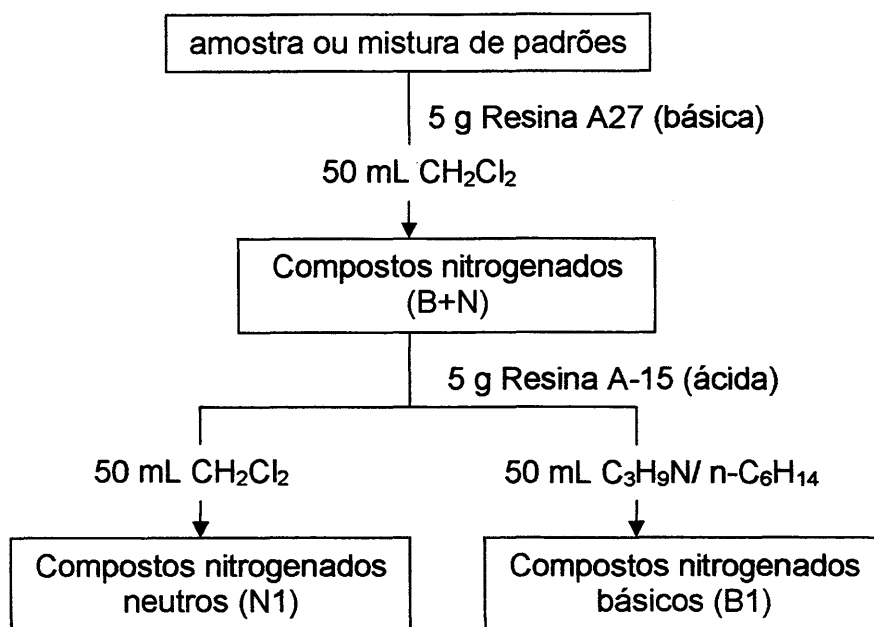


Figura 16. Representação esquemática da separação das frações básica (B1) e neutra (N1) com resinas de troca iônica

No estudo da recuperação dos padrões em coluna prepararam-se 5 mL da mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L^{-1} para cada padrão em DCM. Esta mistura foi adicionada no topo de uma coluna conforme o procedimento descrito no item anterior. A **Figura 17** apresenta o desenho das colunas utilizadas neste procedimento. As frações neutra e básica obtidas foram concentradas em evaporador rotatório e adicionou-se o PI antes de levar ao volume final (5 mL).

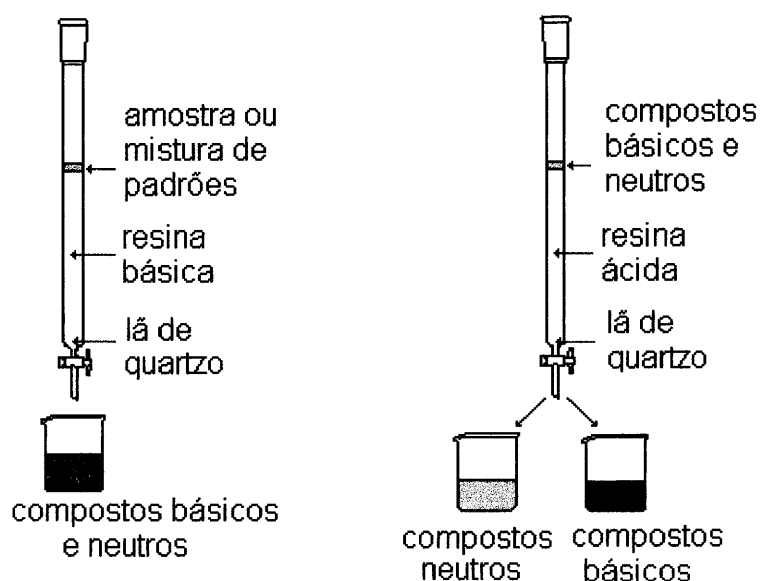


Figura 17. Esquema das colunas utilizadas para o fracionamento dos compostos nitrogenados com resinas de troca iônica

3.5.2.1.3 Extração dos compostos básicos e neutros em batelada e dessorção no ultra-som

Cinco gramas de resina A27 (resina básica), previamente ativada, foram colocados em erlenmeyer de 250 mL. A fração F3 da CLPAN (**Figura 14**) ou a fração USDCM, ou a mistura de padrões foram dissolvidas em pequena quantidade de DCM e adicionadas a resina.

Os compostos básicos e neutros (B+N) foram dessorvidos com DCM durante 30 minutos em banho de ultra-som conforme esquema apresentado na **Figura 15**. A fração extraída foi filtrada e o extrato concentrado no evaporador rotatório e levado a peso constante. A fração ácida ficou retida na resina, sendo descartada ao final do processo.

Cinco gramas de Resina A-15 (resina ácida), previamente ativada, foram colocados em erlenmeyer de 250 mL. A fração obtida do procedimento anterior (Bases + Neutros) ou a mistura de padrões, foi diluída com pequena quantidade de DCM e adicionada à resina A-15. A fração neutra (N1) foi dessorvida com 50

mL de DCM durante 30 min no mesmo banho de ultra-som. A fração básica (B1) foi dessorvida com 50 mL de isopropilamina em n-hexano (5:45) por 30 min no ultra-som. As frações obtidas (N1 e B1), foram filtradas e os extratos foram concentrados no evaporador rotatório até 1 mL.

Para a recuperação dos padrões no ultra-som utilizou-se o procedimento descrito acima, para 5 mL da mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ em DCM. Os extratos obtidos foram concentrados em evaporador rotatório. Adicionou-se 1 mL de PI a 1000 mg L⁻¹ antes de levar ao volume final (5 mL).

3.5.2.2 Método B: Uso da sílica modificada com KOH (SiO₂ /KOH) e HCl (SiO₂ /HCl)

O método utilizado foi desenvolvido por Caramão⁸²⁻⁸⁷ com pequenas modificações.

3.5.2.2.1 Preparação da sílica modificada com KOH e com HCl

Dez gramas de sílica gel (70 – 230 mesh ASTM), previamente ativada a 140 °C por 4 h, foram tratados com:

SiO₂/KOH: uma solução de 2,5 g de KOH em 40 mL de isopropanol e 40 mL de éter etílico sob agitação por 10 min.

SiO₂/HCl: uma solução contendo 5,5 mL de HCl concentrado em 40 mL de isopropanol e 40 mL de éter etílico sob agitação por 10 minutos.

As misturas da sílica modificada e as soluções modificadoras foram deixadas em repouso por 10 minutos.

3.5.2.2.2 Isolamento dos compostos neutros e básicos em coluna

A mistura SiO_2/KOH , recém preparada, foi empacotada em coluna de vidro (230 mm x 14 mm) e lavada com 2 x 40 mL de DCM. A fração F3 (**Figura 14**) ou a fração USDCM ou a mistura de padrões foi dissolvida em pequena quantidade de DCM e depositada no topo da coluna. Os compostos básicos e neutros (B+N) foram eluídos com 100 mL de DCM. Os compostos ácidos ficaram retidos na coluna. A fração eluída foi concentrada no evaporador rotatório a 1 mL (B+N).

A segunda coluna de vidro (230 mm x 14 mm) foi empacotada com a mistura SiO_2/HCl , recentemente preparada, e lavada com 2 x 40 mL de éter etílico e 40 mL de DCM. A fração B+N, obtida no procedimento anterior para as amostras ou padrões, foi depositada no topo da coluna. A fração neutra (N2) foi eluída com 100 mL de DCM. A fração de compostos básicos (B2) foi eluída com 50 mL de isopropilamina em hexano (5 mL + 45 mL). As frações neutra (N2) e básica (B2) eluídas foram concentradas no evaporador rotatório e levadas a peso constante.

Para a recuperação dos padrões em coluna prepararam-se 5 mL da mistura contendo os padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L^{-1} em DCM. Esta mistura foi adicionada ao topo das colunas contendo sílica recentemente modificada, conforme procedimento descrito acima. Adicionou-se 1 mL de PI (1000 mg L^{-1}) antes de levar ao volume final (5 mL).

3.5.2.2.3 Isolamento dos compostos neutros e básicos em batelada e dessorção no ultra-som

A mistura SiO_2/KOH , recentemente preparada, foi lavada em funil de Büchner acoplado ao Kitazato com 2 x 40 mL de DCM. A mistura SiO_2/KOH foi colocada em erlenmeyer de 250 mL juntamente com a fração F3 (**Figura 14**) ou ou a fração USDCM ou a mistura de padrões. Os compostos básicos e neutros (B+N) foram dessorvidos no ultra-som durante 30 min com 100 mL de DCM. Os

compostos ácidos ficaram retidos mistura SiO_2/KOH . A fração obtida foi filtrada e o extrato foi concentrado no evaporador rotatório a 1 mL (B+N).

Um segundo sistema contendo o funil de Buchner/Kitazato foi montado, onde a mistura SiO_2/HCl , recentemente preparada, foi lavada com 2 x 40 mL de éter etílico e 40 mL de DCM. A mistura SiO_2/HCl foi colocada em erlenmeyer de 250 mL com a fração B+N obtida acima. A fração neutra (N2) foi desorvida no ultra-som por 30 min com 100 mL de DCM. A fração de compostos básicos (B2) foi desorvida no ultra-som por 30 min com 50 mL de isopropilamina em hexano (5 mL + 45 mL). As frações neutra (N2) e básica (B2) foram filtradas e os extratos foram concentrados no evaporador rotatório e levadas a peso constante.

Para o estudo da recuperação dos padrões em batelada utilizou-se o procedimento descrito acima para a mistura (5 mL) de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L^{-1} em DCM. Adicionou-se 1 mL de PI (1000 mg L^{-1}) antes de levar ao volume final (5 mL) dos extratos de básicos e neutros.

3.5.2.3 Método C: Uso do Chromosorb W e cloreto férrico

3.5.2.3.1 Preparo do adsorvente Chromosorb W/ FeCl_3

Dez gramas de cloreto férrico anidro foram dissolvidos em 200 mL de clorofórmio. Após a dissolução a mistura foi filtrada. Dez gramas de Chromosorb W foram misturados a este filtrado e deixados em repouso por 1 h. Após o Chromosorb W/ FeCl_3 foi filtrado e lavado com a seguinte seqüência de solventes: 500 mL de n-hexano e 500 mL de tolueno. O solvente foi evaporado e o Chromosorb W/ FeCl_3 seco foi guardado em dessecador em atmosfera de nitrogênio.

3.5.2.3.2 Isolamento dos compostos nitrogenados utilizando coluna

Dez gramas de Chromosorb W/FeCl₃ foram empacotados em coluna de vidro (230 mm x 14 mm) com n-hexano. A fração F3 (Figura 14) ou a fração USDCM ou a mistura de padrões, foi adicionada ao topo da coluna. A primeira fração foi eluída com n-hexano (F1CROM). Eluíram-se mais duas frações, uma com 1% de isopropilamina em n-hexano (F2CROM) e outra com éter etílico (F3CROM). O procedimento experimental está descrito na **Figura 18**. As frações obtidas (F1CROM, F2CROM e F3CROM) foram concentradas no evaporador rotatório e levadas a peso constante.

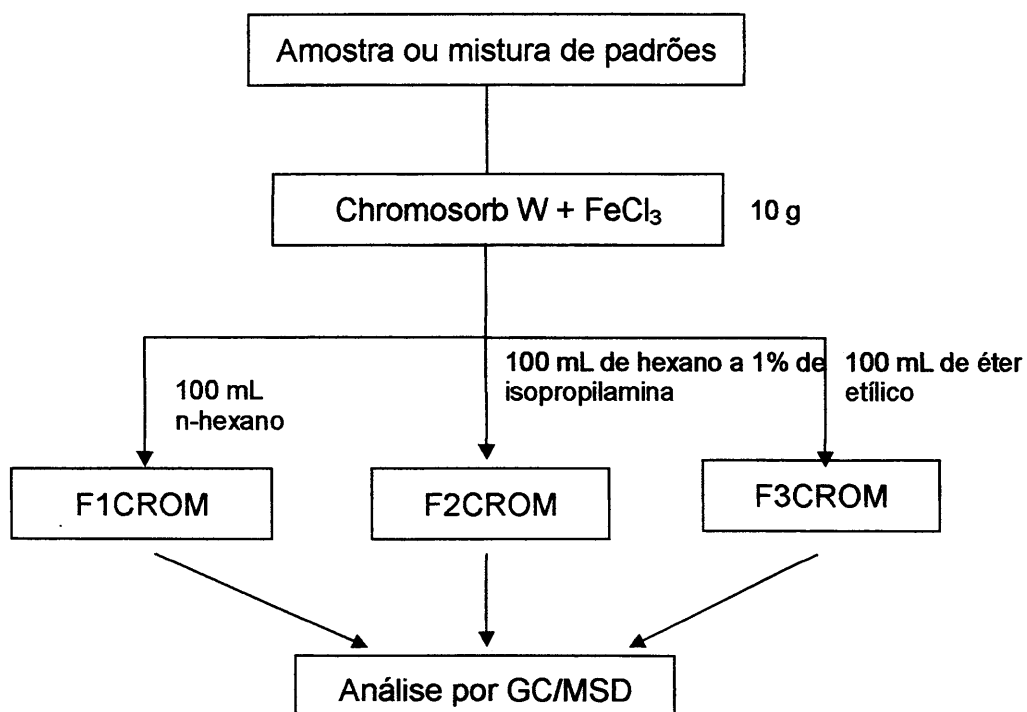


Figura 18. Representação esquemática da separação utilizando Chromosorb W/FeCl₃

Para a recuperação dos padrões em coluna prepararam-se 5 mL da mistura contendo os padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ em DCM. Utilizou-se para esta mistura de padrões o procedimento descrito acima e representado na **Figura 18**. Adicionou-se 1 mL de PI (1000 mg L⁻¹) antes de levar ao volume final (5 mL).

3.5.2.3.3 Isolamento dos compostos nitrogenados em batelada no ultra-som

Dez gramas de Chromosorb W/FeCl₃ foram colocados em frasco de erlenmeyer de 250 mL. A fração F3 (**Figura 14**) ou a fração USDCM ou a mistura de padrões foi adicionada ao Chromosorb W/FeCl₃. A primeira fração foi eluída com hexano (F1CROM), a segunda fração foi eluída com 1% de isopropilamina em hexano (F2CROM) e a terceira fração com éter etílico (F3CROM). O procedimento experimental está descrito na **Figura 18**.

Para a recuperação dos padrões em batelada no ultra-som prepararam-se 5 mL da mistura contendo os padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ em DCM. Utilizou-se o procedimento descrito acima e representado na **Figura 18** para a extração dos compostos. Adicionou-se 1 mL de PI (1000 mg L⁻¹) antes de levar ao volume final.

3.6 PREPARO DOS BRANCOS

Para os testes em branco foram aplicadas às metodologias descritas no **item 3.5** usando água Milli-Q como amostra. Os extratos assim obtidos foram analisados cromatograficamente.

3.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises cromatográficas foram realizadas por Cromatografia Gasosa com Detector de Nitrogênio e Fósforo (GC/NPD), com Detector de Espectrometria de Massas (GC/MSD) e Detector de Ionização em Chama (GC/FID).

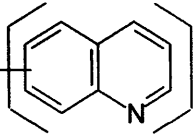
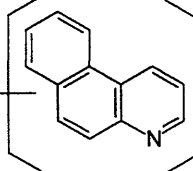
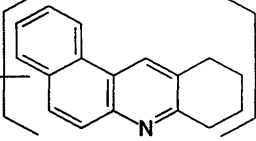
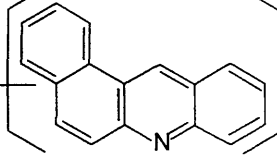
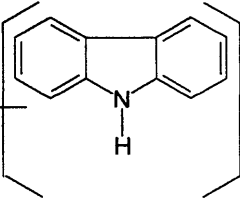
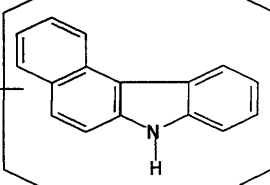
3.7.1 Análise via GC/MSD

A identificação dos compostos foi baseada na comparação dos tempos de retenção com padrões e confirmados usando a biblioteca do sistema GC/MSD. Muitos compostos foram apenas tentativamente identificados devido à inexistência de padrões cromatográficos disponíveis para aquisição. Neste caso utilizou-se apenas a informação obtida a partir da análise do espectro de massas.

Os padrões foram injetados individualmente no GC/MSD para a determinação dos tempos de retenção e confirmação da fragmentação característica de cada padrão. Utilizou-se uma mistura na concentração de 100 mg L⁻¹ de cada padrão, em tolueno, para determinação das condições cromatográficas de trabalho.

A **Tabela VIII** apresenta a estrutura molecular dos compostos nitrogenados e íons monitorados durante o desenvolvimento da metodologia analítica. As condições cromatográficas estão apresentadas na **Tabela IX**. Todas as frações procedentes do procedimento analítico (**itens 3.5 e 3.6**) foram injetadas no sistema GC/MSD.

Tabela VIII. Características gerais dos compostos nitrogenados monitorados ⁷⁹

Compostos	M	Estrutura molecular	Ions
alquil quinolinas	129		143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255
alquil benzoquinolinas	179		193, 207, 221, 235, 249, 263, 277, 291, 305
alquil tetrahydro dibenzoquinolinas	233		247, 261, 275, 289, 303, 317, 331, 345, 359
alquil dibenzoquinolinas	229		243, 257, 271, 286
alquil carbazóis	167		181, 195, 209, 223, 237, 251, 265, 279, 293
alquil benzocarbazóis	217		231, 245, 259, 273, 287, 301, 315, 329, 343

*M é o íon molecular dos compostos não alquilados e n representa o número de grupos metila adicionados à molécula.

3.7.2 Análise via GC/FID

Para os testes de recuperação das resinas, sílica modificada, alumina e Chromossorb W/FeCl₃ utilizou-se um cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC/FID). As condições cromatográficas estão apresentadas na **Tabela IX**.

3.7.3 Análise via GC/NPD

Os padrões e amostras de GOP também foram analisados usando um cromatógrafo gasoso com detector de nitrogênio e fósforo (GC/NPD). As condições cromatográficas estão apresentadas na **Tabela IX**. Foram injetadas as frações neutras e básicas, obtidas nos procedimentos com resinas (Método A) e sílica modificada (Método B).

Tabela IX: Condições Cromatográficas para a Análise dos padrões e das Amostras

Condição	GC/MSD		GC/NPD	GC/FID
	Padrão	Amostra	Padrão/Amostra	Padrão
Injetor split/splitless	split 1:50	split 1:50	splitless	split: 1:50
Temperatura do Injetor	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C
Temperatura do Detector	280 °C	280 °C	325 °C,	280 °C
Gás de arraste (fluxo)	He(1 mL min ⁻¹)	He(1 mL min ⁻¹)	He(1 mL min ⁻¹)	He (1 mL min ⁻¹)
Temperatura inicial	80 °C	170 °C	100 °C	100 °C
Tempo inicial 1	5 min	5 min	0 min	0 min
Taxa de aquecimento 1	2 °C min ⁻¹	2 °C min ⁻¹	3 °C min ⁻¹	1 °C min ⁻¹
Temperatura final 1	100 °C	280 °C	190°C	120 °C
Tempo final 1	0 min	20 min	0 min	0 min
Taxa de aquecimento 2	1 °C min ⁻¹		5 °C min ⁻¹	5 °C min ⁻¹
Temperatura final 2	110 °C		280 °C	180 °C
Tempo final 2	0 min		10 min	0 min
Taxa de aquecimento 2	2 °C min ⁻¹			10 °C min ⁻¹
Temperatura final 2	150 °C			280 °C
Tempo final 2	10 min			5 min

3.8 FIGURAS DE MÉRITO PARA O SISTEMA GC/NPD

Para a caracterização da metodologia analítica no GC/NPD determinaram-se as seguintes figuras de mérito: linearidade, repetibilidade e reprodutibilidade.

3.8.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de uma determinada variação. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada, raramente são conhecidas. Esta relação pode ser expressa através de uma equação de reta denominada "curva analítica". Através de uma regressão linear além dos coeficientes **a** e **b**, obtém-se o coeficiente de correlação R^2 . O coeficiente de correlação permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

A linearidade foi obtida através da construção da curva analítica com soluções padrão de concentrações diferentes, calculando assim a equação da reta e o coeficiente de correlação. Para o teste de linearidade do detector foram injetadas soluções padrão (ver **item 3.3**) nas concentrações de 100, 200, 400, 600, 800 $\mu\text{g L}^{-1}$, no mesmo dia, em triplicata ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

3.8.2 Precisão

A precisão ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. A precisão é considerada em três níveis diferentes: repetibilidade; precisão intermediária e reprodutibilidade. A

precisão tem sido medida por meio de estimativa do desvio-padrão absoluto (**s**):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{equação 2}$$

onde:

\bar{x} : média aritmética de um pequeno número de medições;

x_i : valor individual de uma medição;

n: número de medições

Outra expressão da precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (**RSD**), também conhecido como coeficiente de variação (**CV**):

$$RSD(\%) = CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{equação 3}$$

3.8.2.1 Repetibilidade

A repetibilidade ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ do método corresponde aos resultados obtidos através de várias reproduções de um método, nas mesmas condições, em curto intervalo de tempo. Esse cálculo deve ser feito a partir de um mínimo de seis determinações. Em análises cromatográficas é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção (t_r) e a área (A_i) ou altura do pico (H_i). A repetibilidade do tempo de retenção é importante porque ela é usada, na maioria das vezes, para confirmar a identidade do composto. A repetibilidade da área (ou altura) de um pico é importante por ser o parâmetro utilizado na quantificação do composto de interesse. A repetibilidade pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (**RSD**).

Para o teste de repetibilidade das medidas, injetou-se a solução padrão (ver **item 3.3**) na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em tolueno nove vezes no mesmo dia, nas mesmas condições.

3.8.2.2 Precisão intermediária

A precisão ou fidelidade intermediária ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ refere-se às variações ocorridas dentro de um mesmo laboratório quando um ou mais fatores são mudados. Os fatores típicos neste caso são mudança do dia e/ou analista e/ou aparelhagem. A precisão intermediária é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório e, como tal, mais aconselhável de ser utilizada. O objetivo da avaliação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados. Ela pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (**RSD**).

Para os testes de precisão intermediária prepararam-se três soluções padrão na concentração $200 \mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram injetadas em triplicata, em três dias diferentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas inicialmente através da análise elementar. A amostra de GOP apresentou 84% de Carbono, 12% de Hidrogênio e 4% do somatório de Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre. Para a amostra de RAT os resultados foram 86%, 12% e 2 %, respectivamente. Observou-se, então, que a amostra de GOP apresentou maiores teores de heteroátomos, indicando a possibilidade de ser mais rica em compostos nitrogenados. Por esta razão esta amostra foi analisada em primeiro lugar e serviu de base para o desenvolvimento das metodologias de extração e análise.

4.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DA MISTURA DE PADRÕES NITROGENADOS

Os padrões foram analisados por GC/NPD, GC/FID e GC/MSD. Para as duas últimas técnicas não foi necessário determinar as figuras de mérito pois os detectores são bastante estáveis e com grande faixa de linearidade. Entretanto, para o GC/NPD, devido à sua maior sensibilidade e seletividade, estas figuras foram determinadas.

Um teste em branco, ou seja, apenas com os adsorventes e solventes, não revelou nenhum pico cromatográfico, indicando a inexistência de contaminantes no procedimento adotado.

A **Figura 19** apresenta os cromatogramas para a mistura dos nove padrões selecionados para os testes, na concentração de 100 mg L⁻¹ (GC/FID e GC/MSD) e 100 µg L⁻¹ (GC/NPD).

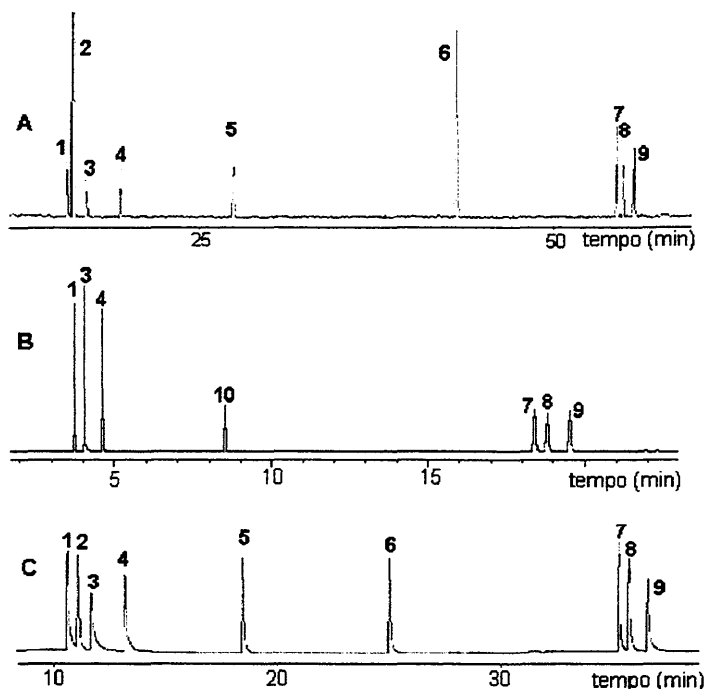


Figura 19. Cromatogramas para a mistura padrão: (A) Cromatograma do Íon Total (GC/MSD); (B) Cromatograma no GC/NPD e Cromatograma; (C) Cromatograma no GC/FID. Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- dodecano; 3- isoquinolina; 4- indol; 5- bifenila; 6- fluoreno; 7- benzo[h]quinolina; 8- acridina; 9- fenantridina; 10-1,3 dinitrobenzeno. Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

4.2.1 Otimização das condições de análise via GC/NPD

Em função das peculiaridades deste detector, foi necessário estudar as condições analíticas de modo a obter melhor performance cromatográfica para os compostos estudados. Este estudo envolveu testes de Precisão Intermediária, Repetibilidade e Linearidade do GC/NPD.

4.2.1.1 Precisão Intermediária

A **Tabela X** apresenta os resultados obtidos para a determinação da precisão intermediária para a análise de compostos nitrogenados. Os resultados foram obtidos a partir de três soluções padrão preparadas separadamente e injetadas em três dias em triplicata, e são apresentados em termos de tempo de retenção e área relativa de cada composto estudado. As demais condições foram

mantidas constantes. As áreas relativas foram obtidas a partir da razão entre as áreas dos compostos e do padrão interno.

Os resultados de precisão intermediária para as áreas não foram bons como pode ser observado pelos elevados valores de desvio padrão relativo, porém, deve-se levar em consideração as baixas concentrações das soluções de trabalho ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), as quais desvios padrão mais elevados podem ser aceitos. Isto confirma a dificuldade de reprodutibilidade para as áreas, utilizando-se um detector de nitrogênio e fósforo, provavelmente devido à sua elevada sensibilidade. Já a precisão intermediária obtida para tempos de retenção apresentou valores bastante satisfatórios.

Tabela X. Avaliação da precisão intermediária através da injeção de uma solução padrão na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, em três dias diferentes

Padrão	Tempo de retenção		Área relativa	
	médio (min)	RSD (%)	média	RSD (%)
Quinolina	3,87	0,636	5,26	1,27
Isoquinolina	4,23	0,556	8,18	0,219
Indol	4,74	0,524	6,23	3,77
Benzo[h]quinolina	15,3	0,626	6,54	4,11
Acridina	19,0	0,624	5,32	14,8
Fenantridina	19,6	0,621	6,41	4,78

RSD (%) – desvio padrão relativo%

4.2.1.2 Repetibilidade

A repetibilidade de injeção foi determinada através de nove injeções da mistura padrão na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, em um mesmo dia e pelo mesmo operador, mantendo todas as condições operacionais constantes. Os desvios padrão relativos foram obtidos a partir da média dos tempos de retenção e das áreas relativas de cada composto na mistura padrão. A **Tabela XI** apresenta os resultados obtidos para as médias das nove injeções da mistura padrão.

Tabela XI. Avaliação da repetibilidade de injeção dos compostos nitrogenados através de uma mistura padrão na concentração de 200 µg L⁻¹

Padrão	Área relativa média *	RSD (%)	Tempo de retenção médio (min)*	RSD (%)
Quinolina	5,22	5,56	3,84	0,171
Isoquinolina	8,17	6,43	4,20	0,171
Indol	6,07	6,61	4,72	0,133
Benzo[h]quinolina	6,73	5,28	18,7	0,0982
Acridina	5,88	15,3	19,2	0,125
Fenantridina	6,63	14,4	19,9	0,111

RSD(%) – desvio padrão relativo% * valor médio para nove injeções em um mesmo dia

Verificou-se que a repetibilidade de injeção apresentou resultados satisfatórios, baseados nos baixos valores de desvio padrão relativo, tanto para tempo de retenção como para área relativa.

4.2.1.3 Linearidade

A **Tabela XII** apresenta os resultados para a determinação da linearidade no GC/NPD. As equações das retas foram obtidas para as soluções padrão de compostos nitrogenados nas concentrações de 100 µg L⁻¹; 200 µg L⁻¹; 400 µg L⁻¹; 600 µg L⁻¹ e 800 µg L⁻¹. As **Figuras 20** e **21** mostram as retas obtidas para as misturas de padrões nitrogenados no GC/NPD.

Tabela XII. Equações das retas e coeficientes de correlação (R²) para as misturas de padrões nitrogenados analisadas via GC/NPD, na faixa de concentração de 100 a 800 µg L⁻¹

Padrão	Equação da reta y = ax+b		Coefficiente de correlação
	a	b	R²
Quinolina	0,0148	0,0566	0,9982
Isoquinolina	0,0207	0,3403	0,9927
Indol	0,0165	0,1924	0,9964
Benzo[h]quinolina	0,0183	0,2291	0,9849
Acridina	0,0154	- 0,1459	0,9918
Fenantridina	0,0181	0,1939	0,9855

a = coeficiente angular (tangente da curva analítica); b: coeficiente linear (razão de área quando a concentração for igual a zero)

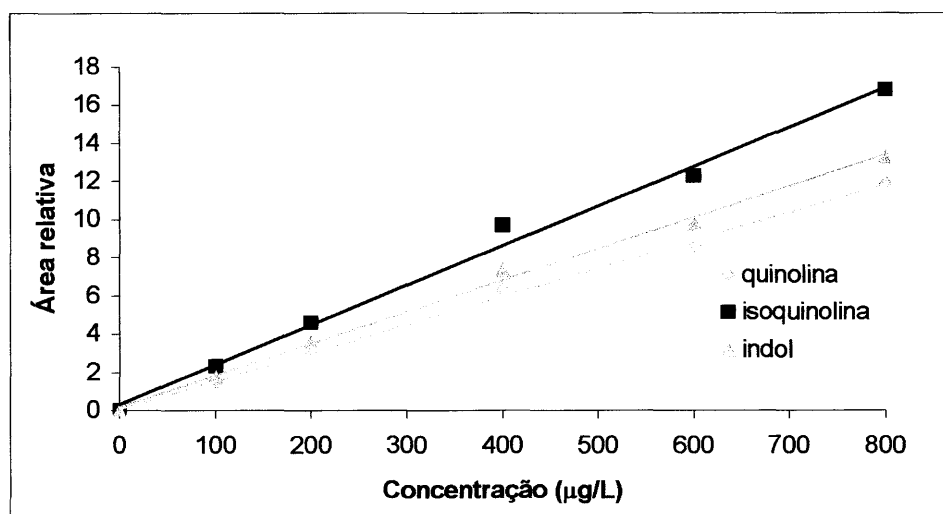


Figura 20. Curvas analíticas para quinolina, isoquinolina e indol no GC/NPD. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

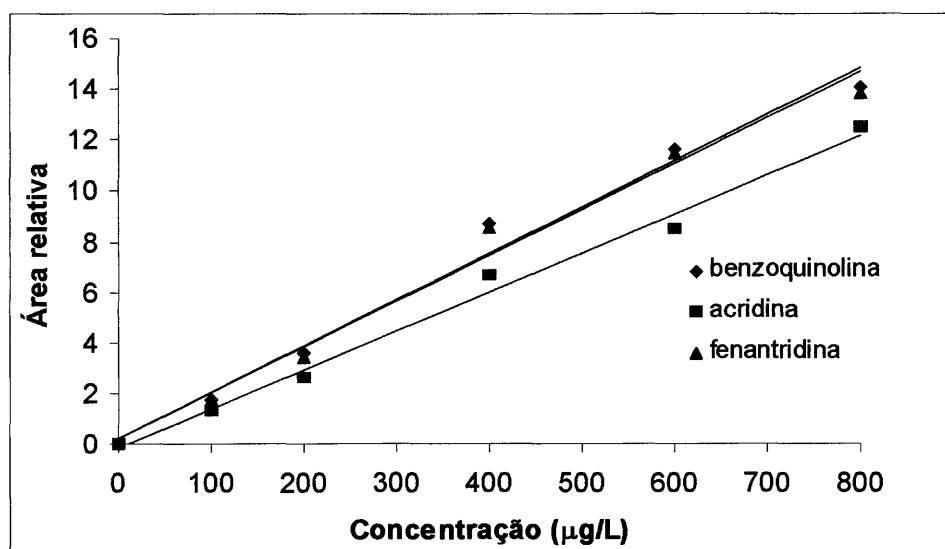


Figura 21. Curvas analíticas para benzo[h]quinolina, acridina e fenantridina no GC/NPD. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

Através desses resultados, pode-se observar uma boa linearidade do GC/NPD, na faixa de concentração estudada pois os valores de R^2 , para as misturas de padrões nitrogenados apresentam-se bastante próximos da unidade^{145,146}. Esses resultados estão dentro da faixa de linearidade determinada para o GC/NPD por Albert¹⁶.

4.3 DESENVOLVIMENTO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS

As metodologias de fracionamento e de análise dos compostos nitrogenados foram desenvolvidas usando padrões de compostos nitrogenados e utilizando a Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama. Estas metodologias foram baseadas em técnicas descritas na literatura e adaptadas para a aplicação ao petróleo e frações. Todas as técnicas desenvolvidas com padrões foram aplicadas à amostra de GOP. As técnicas que apresentaram melhores resultados foram aplicadas à amostra de RAT.

4.3.1 Pré-fracionamento utilizando alumina neutra

O pré-fracionamento com alumina neutra forneceu quatro frações (F1, F2, F3 e F4). A terceira fração, eluída com diclorometano contém, potencialmente, os compostos nitrogenados, uma vez que este solvente deve dissolver os compostos polares. Utilizou-se alumina para a pré-separação pois devido a sua maior capacidade adsorvente em relação à sílica, permitindo usar dois gramas de amostra, sem saturar a coluna.

A separação dos compostos nitrogenados em classes distintas e dos interferentes presentes na fração F3 deste procedimento, foi realizada utilizando-se resinas de troca iônica Amberlyst A15 e A27, sílica modificada (com HCl e KOH) e Chromosorb W/FeCl₃.

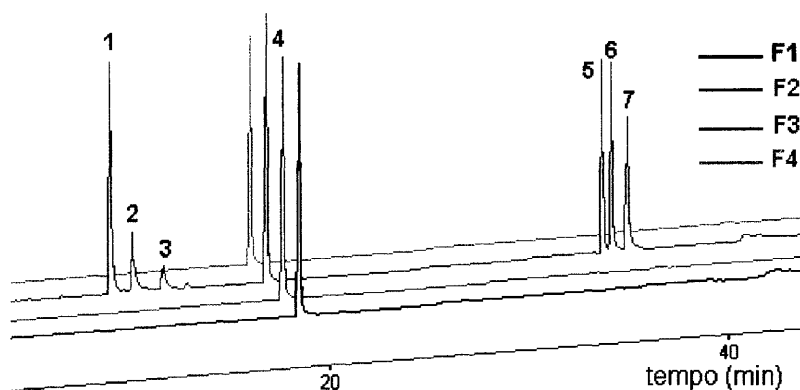
Para a avaliação da recuperação dos compostos nitrogenados utilizados como padrões em alumina neutra, na etapa de pré-separação, utilizou-se o procedimento descrito nos **itens 3.5.1.1 e 3.5.1.2**. A **Tabela XIII** apresenta a recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados, na concentração de 200 mg L⁻¹, para cada padrão, pré-fracionados em alumina (ultra-som e coluna).

As **Figuras 22 e 23** mostram a comparação entre as frações obtidas através do pré-fracionamento com alumina em coluna descrito no **item 3.5.1.1** e em batelada no ultra-som (**item 3.5.1.2**).

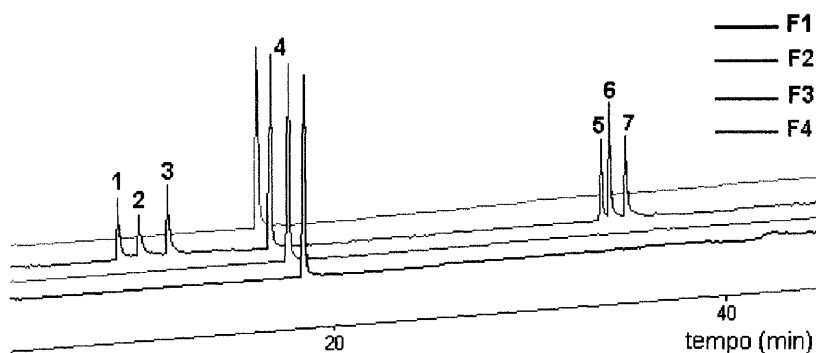
Tabela XIII. Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados utilizando alumina neutra para a pré-separação

Padrão	Recuperação %*	
	Batelada	Coluna
Quinolina	61 ± 0,018	72 ± 0,0065
Isoquinolina	56 ± 0,032	49 ± 0,0060
Indol	57 ± 0,028	16 ± 0,0017
Benzo[h]quinolina	65 ± 0,015	85 ± 0,0044
Acridina	77 ± 0,028	87 ± 0,0049
Fenantridina	77 ± 0,032	95 ± 0,0033

* média de três injeções e duplicatas de extração ± desvio padrão

**Figura 22.** Cromatogramas GC/FID das frações obtidas com os padrões de compostos nitrogenados no pré-fracionamento com alumina em coluna.

Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

**Figura 23.** Cromatogramas GC/FID das frações obtidas com os padrões nitrogenados no pré-fracionamento com alumina em batelada e dessorção no ultra-som. Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

A partir dos resultados apresentados na **Tabelas XIII** e nas **Figuras 22 e 23**, observa-se uma maior recuperação na pré-separação dos padrões nitrogenados básicos, quando se utiliza alumina neutra em coluna. O maior rendimento para o indol quando extraído em batelada, deve-se provavelmente à maior adsorção do mesmo na alumina, o que dificulta sua dessorção por simples eluição cromatográfica, sendo portanto necessária à aplicação das ondas ultrassônicas.

A partir destes resultados e apesar da pequena recuperação do indol, optou-se pelo procedimento de pré-fracionamento com alumina neutra em coluna.

4.3.1.1 Aplicação à amostra de GOP

A **Tabela XIV** apresenta os resultados dos rendimentos gravimétricos obtidos para o GOP após a pré-separação utilizando alumina neutra em coluna. Foram utilizados 2,00 g de GOP para a extração e a dessorção foi realizada através de cromatografia em coluna. Observa-se que a fração 3, a qual deve conter os compostos nitrogenados, objeto deste trabalho, corresponde a cerca de 4 % desta amostra.

Tabela XIV. Rendimento para a pré-separação do GOP utilizando 30,0 g de alumina neutra em coluna

Fração	Rendimento %*
F1	35 ± 4,9
F2	26 ± 0,15
F3	4,2 ± 0,52
F4	7,4 ± 0,12

* média de três colunas ± desvio padrão

4.3.2 Extração utilizando resinas de troca iônica Amberlyst A15 e A27

A Fração 3 do procedimento anterior e a mistura de padrões foram fracionadas usando as resinas de troca iônica Amberlyst A15 e Amberlyst A27.

Para a avaliação da recuperação dos compostos nitrogenados utilizando resinas de troca iônica, utilizou-se o procedimento descrito no item 3.5.2.1. A Tabela XV apresenta as áreas relativas para a mistura de padrões nitrogenados, na concentração de 200 mg L⁻¹, para cada padrão, extraídos em coluna e em batelada.

As Figuras 24 e 25 mostram os cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica dos padrões nitrogenados extraídos com resina Amberlyst A15 e A27 em batelada, procedimento descrito no item 3.5.2.1.3 e em coluna (item 3.5.2.1.2).

Tabela XV. Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ utilizando resinas de troca iônica para a separação dos compostos

Padrão	Recuperação % *	
	Batelada	Coluna
Quinolina	48 ± 0,81	0
Isoquinolina	45 ± 2,0	0
Indol	17 ± 0,54	0
Benzo[h]quinolina	83 ± 7,5	23 ± 6,5
Acridina	86 ± 5,9	31 ± 4,6
Fenantridina	87 ± 7,2	43 ± 6,3

* média de três injeções e duplicatas de extração ± desvio padrão

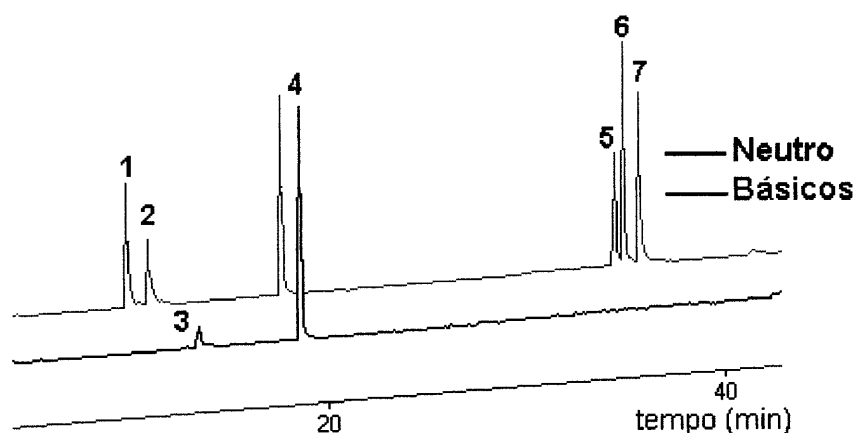


Figura 24. Cromatogramas GC/FID das frações básica e neutra, obtidas com os padrões nitrogenados em resinas Amberlyst A15 e A27 em batelada e dessorção no ultra-som. *Identificação dos picos: 1- quinolona; 2- isoquinolona; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolona; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

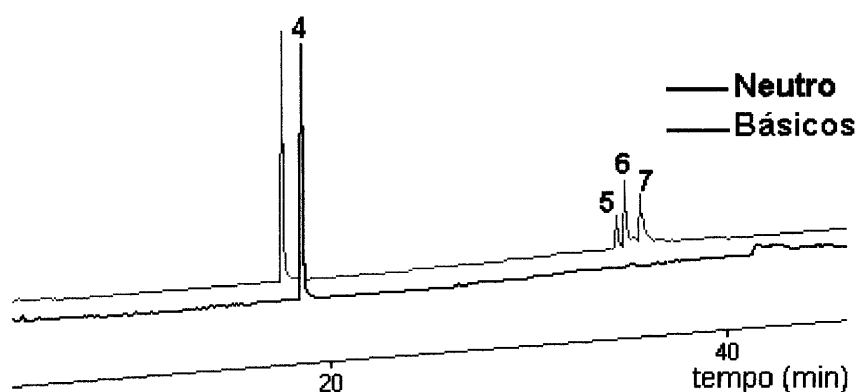


Figura 25. Cromatogramas GC/FID das frações básica e neutra, obtidas com os padrões de compostos nitrogenados em resinas Amberlyst A15 e A27 em coluna. *Identificação dos picos: 1- quinolona; 2- isoquinolona; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolona; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

Através da análise da **Tabela XV** e das **Figuras 24 e 25** constata-se que os padrões nitrogenados apresentaram melhores valores de recuperação na extração com resinas em batelada e dessorvidos no ultra-som. Percebe-se também que os compostos mais voláteis (quinolona, isoquinolona e indol) ficam retidos irreversivelmente nas resinas se a eluição for feita em coluna. No caso da dessorção com ultra-som consegue-se, inclusive, a separação do indol na fração

neutra. Este fato deve-se provavelmente à grande interação entre os compostos nitrogenados e as resinas.

4.3.2.1 Aplicação à amostra de GOP

A **Figura 26** apresenta o cromatograma via GC/MSD no modo SCAN, da fração básica e neutra de compostos nitrogenados utilizando resinas em batelada. A **Figura 27** apresenta o cromatograma via GC/NPD das mesmas frações.

Devido à elevada sensibilidade do sistema GC/NPD (**Figura 28**) pode-se confirmar a presença de alguns dos padrões analisados nestas duas amostras, e também a maior sensibilidade desta técnica para a análise de compostos nitrogenados. Observa-se nesses cromatogramas que os compostos nitrogenados monitorados encontram-se em níveis muito baixos nas amostras analisadas, sendo que a fração de compostos neutros apresentou maiores quantidades relativas dos compostos nitrogenados mais leves.

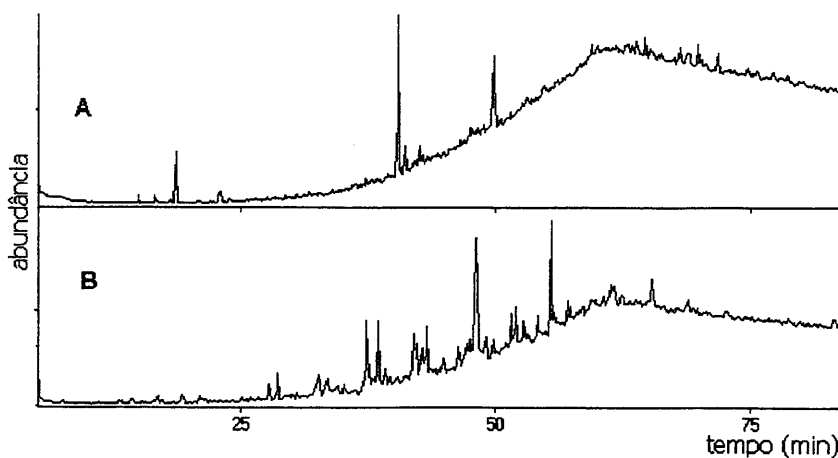


Figura 26. Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando resina Amberlyst para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- compostos básicos; B- compostos neutros. *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

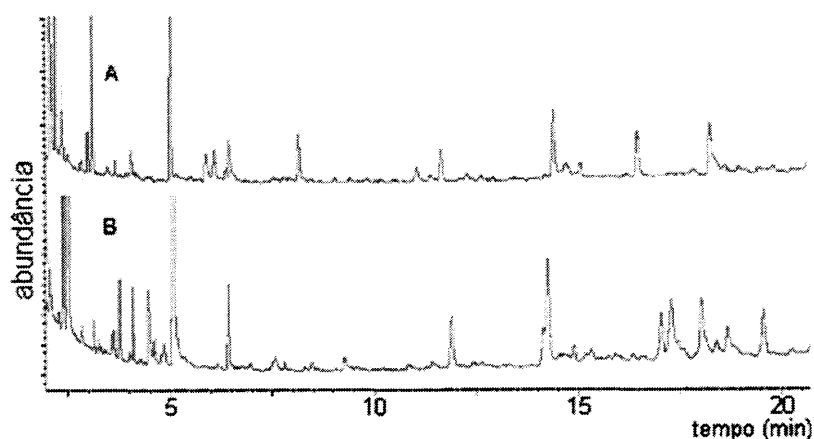


Figura 27. Cromatogramas (GC/NPD) utilizando resina Amberlyst para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- compostos básicos; B- compostos neutros. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

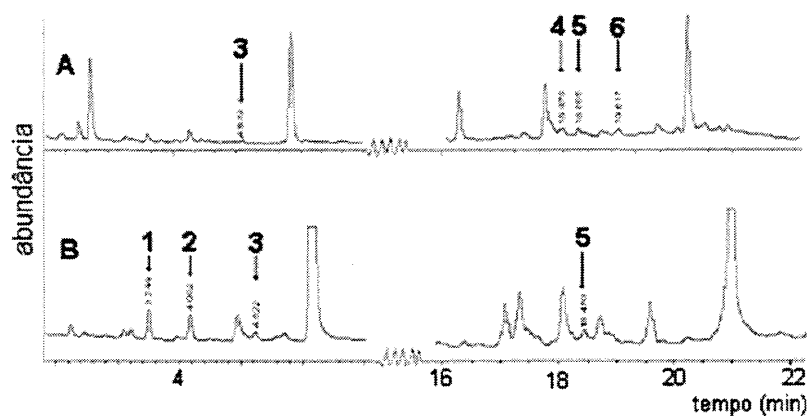


Figura 28. Cromatogramas GC/NPD da fração básica (A) e Neutra (B), do GOP. Os picos assinalados correspondem: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- benzo[h]quinolina; 5- acridina; 6- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

Considerando os compostos listados na Tabela VIII, foi estabelecido um programa de injeção por seleção de íons (SIM – single íon monitoring) a fim de aumentar a sensibilidade e seletividade do detector de espectrometria de massas. Para isto, os íons representativos das bases nitrogenadas (quinolinas e seus derivados) e dos compostos nitrogenados neutros (carbazol e seus derivados)³⁸ foram selecionados.

Na **Figura 29** estão apresentados os Cromatogramas do Íon Seleccionado (modo SIM) para a fração básica. Nesta Figura são monitoradas as alquil quinolinas, alquil benzoquinolinas e alquil tetrahydrobenzoquinolinas. Na **Figura 30**, de forma análoga, são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis para a fração neutra.

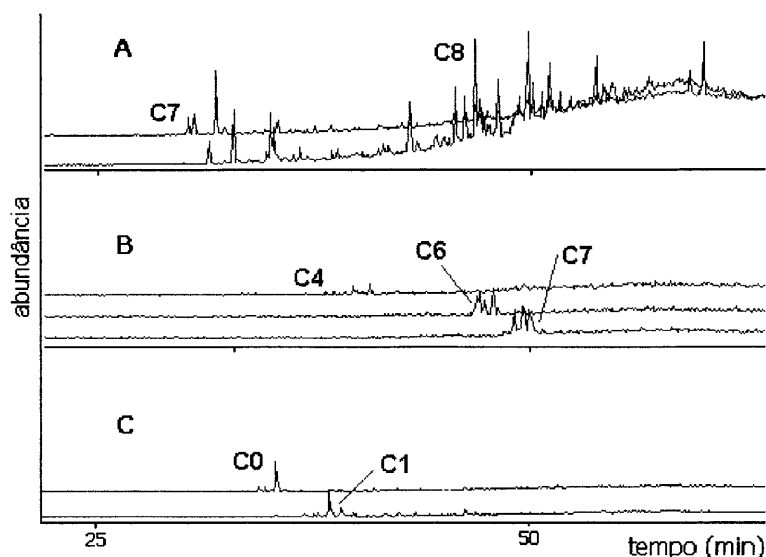


Figura 29. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, com resinas em batelada. A- alquil quinolinas (227 e 241 uma); B- alquil benzoquinolinas (235; 263 e 277 uma); C- alquil tetrahydrobenzoquinolinas (233 e 247 uma) Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

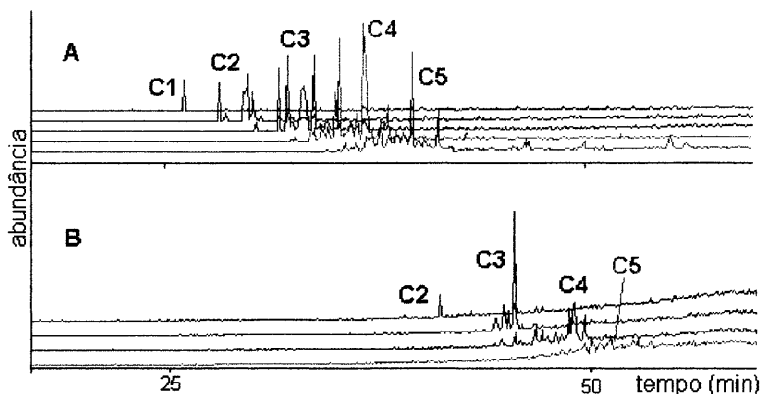


Figura 30. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, com resinas em batelada. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223 e 237 uma); B- alquil benzocarbazóis (245; 259; 273 e 287 uma) Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

Os demais compostos básicos e neutros (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto, terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nas Figuras.

Estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos descritos na literatura^{5,51,72,74-79} que também utilizaram resinas de troca iônica para separar os compostos nitrogenados do petróleo, carvão e derivados em classes. Nestes trabalhos foram encontrados compostos nitrogenados com um e mais anéis aromáticos, tais como, quinolinas, bezoquinolinas, carbazóis e benzocarbazóis entre outros.

4.3.3 Extração utilizando sílica modificada com KOH (SiO₂ /KOH) e HCl (SiO₂ /HCl)

A Fração 3 do pré-fracionamento com alumina e a mistura de padrões foram também fracionadas usando a sílica modificada com KOH e com HCl.

Para a avaliação da recuperação dos compostos nitrogenados na sílica modificada com KOH e HCl utilizou-se o procedimento descrito no **item 3.5.2.2**. A **Tabela XVI** apresenta as recuperações obtidas para a mistura de padrões nitrogenados, na concentração de 200 mg L⁻¹, extraídos em coluna e em batelada no ultra-som. As **Figuras 31 e 32** mostram os cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica extraídas com sílica modificada em coluna e em batelada no ultra-som, respectivamente.

Tabela XVI. Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados utilizando sílica modificada em coluna e em batelada no ultra-som

Padrão	Recuperação % *	
	Coluna	Batelada
Quinolina	48 ± 0,62	62 ± 0,079
Isoquinolina	51 ± 2,0	64 ± 1,4
Indol	13 ± 0,81	57 ± 2,2
Benzo[h]quinolina	75 ± 2,6	92 ± 2,0
Acridina	78 ± 3,3	96 ± 3,5
Fenantridina	83 ± 4,4	99 ± 1,7

* média de três injeções e duplicatas de extração ± desvio padrão

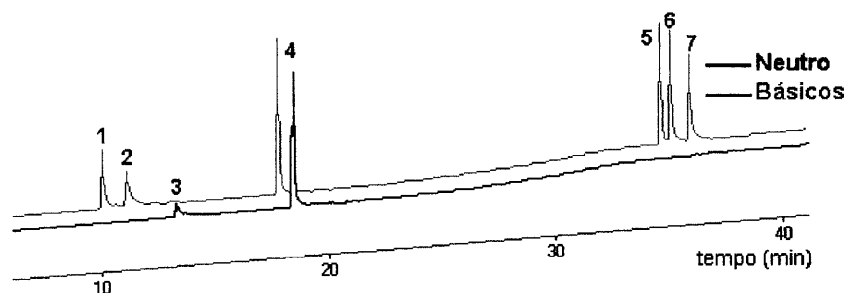


Figura 31. Cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica, obtidas com os padrões de compostos nitrogenados extraídos com sílica modificada com KOH e HCl em coluna. *Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifênila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

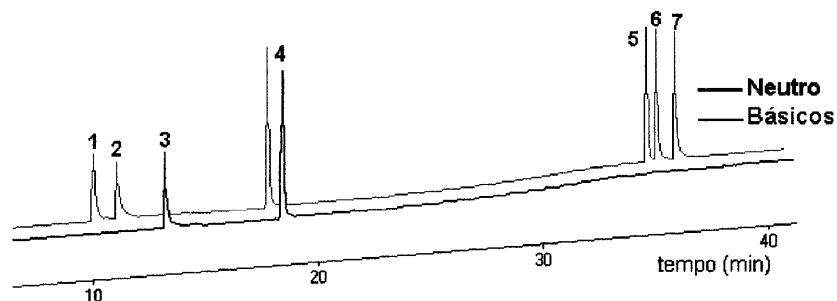


Figura 32. Cromatogramas GC/FID das frações neutra e básica, obtidas com os padrões de compostos nitrogenados extraídos em sílica modificada com KOH e HCl em batelada e dessorvidos no ultra-som. *Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifênila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

Através da análise da **Tabela XVI** e das **Figuras 31** e **32** observou-se que os padrões nitrogenados apresentaram melhores valores de recuperação na extração com sílica modificada em batelada quando dessorvidos no ultra-som, de forma análoga aos resultados obtidos com as resinas de troca iônica.

4.3.3.1 Aplicação à amostra de GOP

A análise da amostra de GOP foi realizada usando os dois procedimentos de dessorção, ou seja, em coluna e em batelada no ultra-som.

4.3.3.1.1 Extração em coluna

A **Figura 33** apresenta os cromatogramas via GC/NPD das frações básica e neutra em sílica modificada, do GOP, enquanto a **Figura 34** mostra os Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD modo SCAN) das mesmas frações.

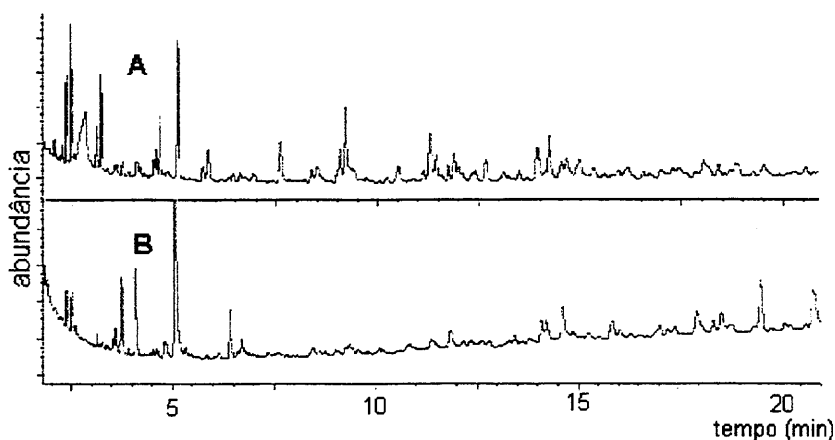


Figura 33. Cromatogramas GC/NPD das frações do GOP em sílica modificada. A- Fração de compostos básicos; B- Fração de compostos neutros.

Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

Estas frações foram analisadas novamente por GC/MSD usando o monitoramento de íons para melhor identificá-los e melhorar a sensibilidade. Também a análise via GC/NPD foi refeita usando a co-injeção dos padrões, o que melhora a identificação dos mesmos.

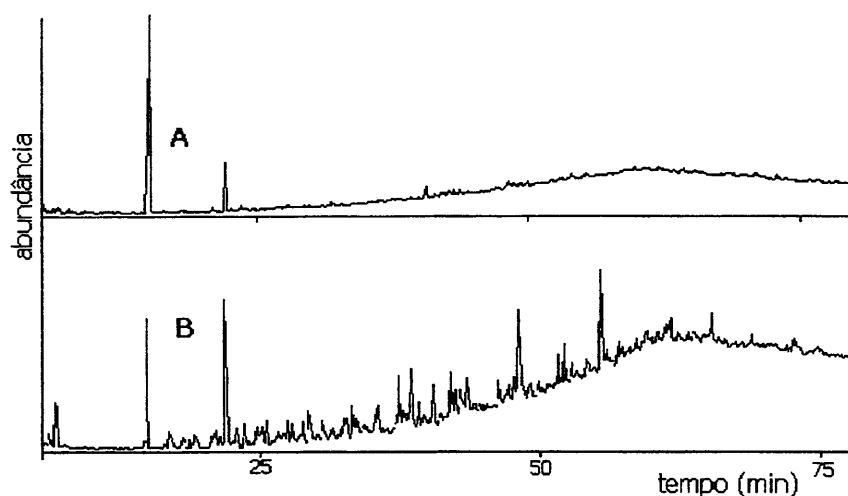


Figura 34. Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada para a separação dos compostos nitrogenados, do GOP. A- Fração de compostos nitrogenados básicos; B- Fração de compostos nitrogenados neutros.

Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

Nas **Figuras 35 e 36** tem-se a comparação entre os cromatogramas via GC/NPD das frações básicas e neutras usando a co-injeção (fortificação) com padrões e sem usar esta ferramenta analítica. Para melhor visualização e identificação, as Figuras citadas apresentam apenas a região ampliada do cromatograma na qual os picos aparecem.

Através da co-injeção, os compostos mais leves e que não haviam sido identificados puderam ser visualizados melhor.

Na **Figura 37** estão apresentados os Cromatogramas do Íon Seleccionado (modo SIM) para a fração básica. Nesta Figura são monitoradas as alquil quinolinas, alquil benzoquinolinas e alquil tetrahydrodibenzoquinolinas. Os demais compostos básicos (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nesta Figura.

Na **Figura 38**, de forma análoga, são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis.

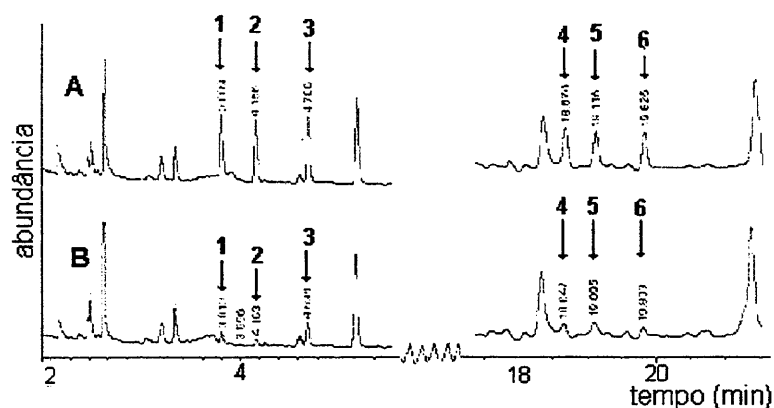


Figura 35. Cromatogramas GC/NPD da fração básica, do GOP, fortificada com os padrões nitrogenados na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A- Fração básica fortificada; B- Fração básica. Os picos assinalados correspondem: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- benzo[h]quinolina; 5- acridina; 6- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

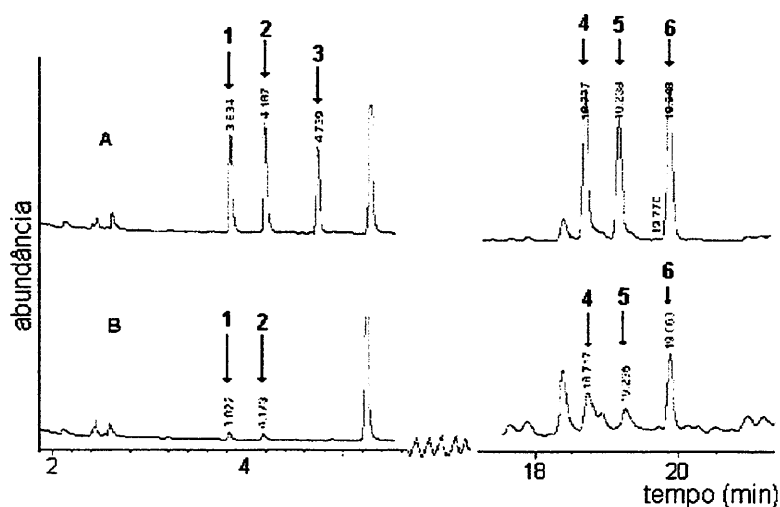


Figura 36. Cromatogramas GC/NPD da fração neutra, do GOP, fortificada com os padrões nitrogenados na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A- Fração neutra fortificada; B- Fração neutra. Os picos assinalados correspondem: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- benzo[h]quinolina; 5- acridina; 6- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

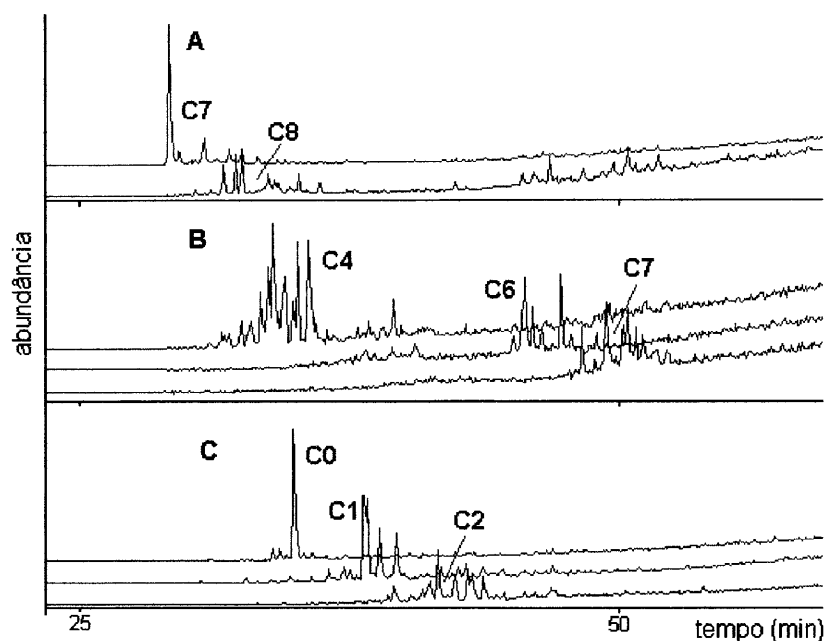


Figura 37. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, com sílica modificada em coluna. A- alquil quinolinas (227 e 241 uma); B- alquil benzoquinolinas (235; 263 e 277 uma); C- alquil tetrahidrodibenzoquinolinas (233 e 247 uma). Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a *Tabela IX*

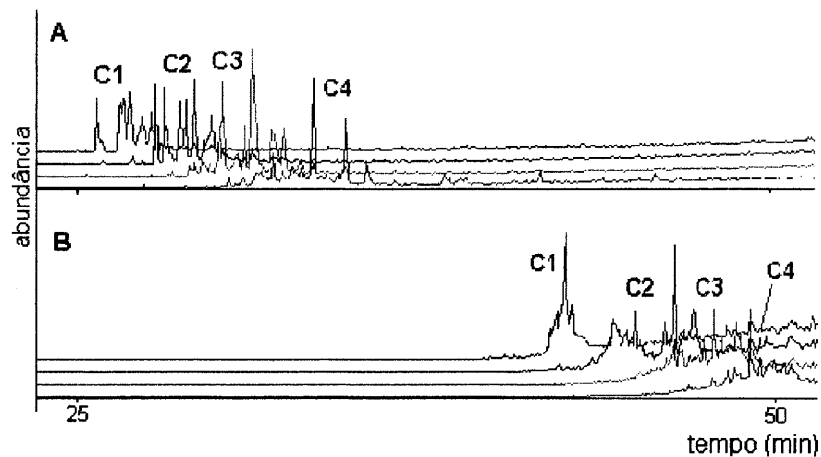


Figura 38. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, com sílica modificada em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209 e 223 uma); B- alquil benzocarbazóis (231; 245; 259 e 273 uma). Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a *Tabela IX*

A partir da análise destas figuras, e comparando com os resultados obtidos pelo procedimento anterior, percebe-se uma maior variedade de compostos nitrogenados básicos e neutros, isolados por este procedimento. Este fato indica que a sílica modificada é mais adequada para o isolamento de compostos nitrogenados de petróleo e derivados.

4.3.3.1.2 Extração em batelada utilizando ultra-som para a dessorção

A **Figura 39** mostra os Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD modo SCAN) das frações básica e neutra do GOP extraídas com sílica modificada em batelada e dessorvidas no ultra-som.

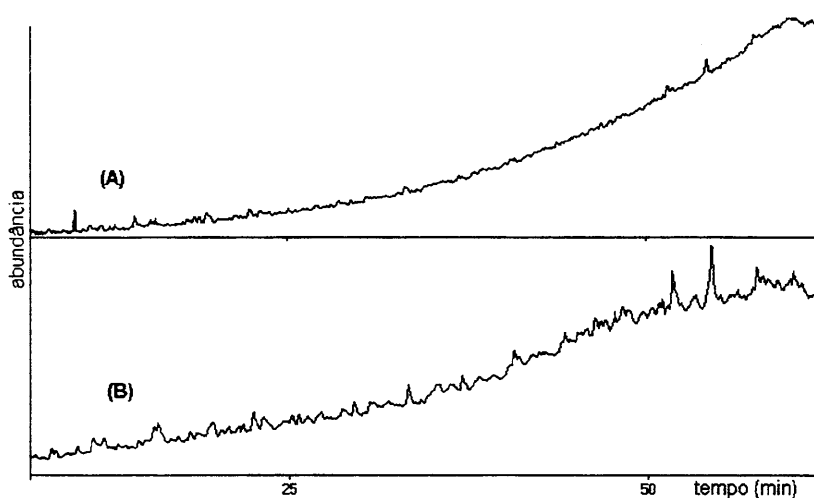


Figura 39. Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada em batelada para a separação dos compostos nitrogenados, do GOP e dessorção no ultra-som. A- Fração de compostos nitrogenados básicos; B- Fração de compostos nitrogenados neutros. *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A **Figura 40** apresenta os Cromatogramas do Íon Seleccionado (modo SIM) para a fração básica. Nesta Figura são monitoradas as alquil quinolinas, alquil benzoquinolinas e alquil tetrahidrodibenzoquinolinas. Os demais compostos básicos (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto, terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nessa Figura.

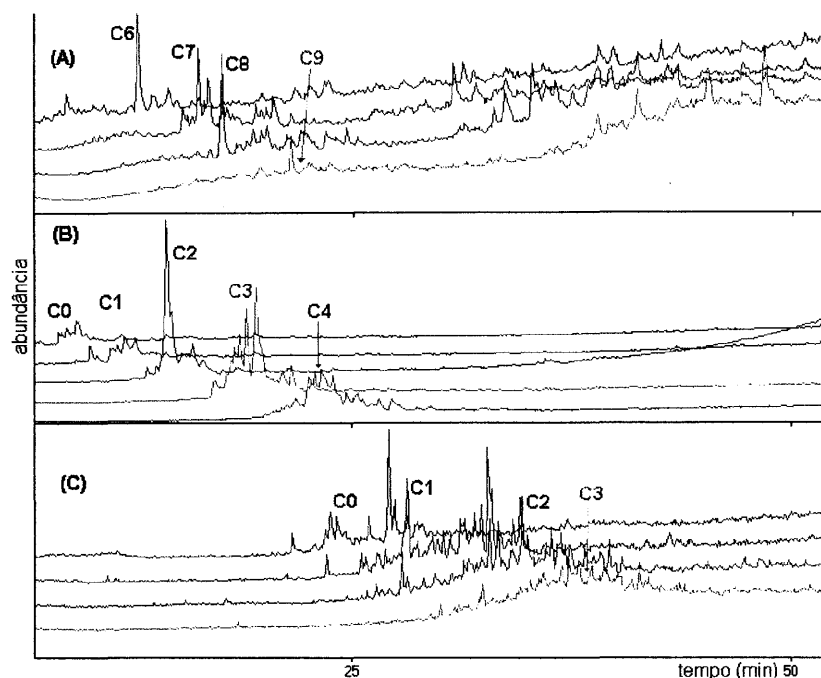


Figura 40. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração básica, do GOP, em sílica modificada em batelada e dessorção no ultra-som. A- alquil quinolinas (213; 227; 241 e 255 uma); B- alquil benzoquinolinas (179; 193; 207 e 235 uma); C- alquil tetrahidrobenzoquinolinas (233; 247; 261 e 275 uma). Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

Os compostos nitrogenados básicos encontradas no GOP, tais como séries de alquil quinolinas e alquil benzoquinolinas foram identificados também por outros pesquisadores que utilizaram a sílica modificada^{14,21,79,111}.

A partir dos cromatogramas apresentados nas **Figuras 37 e 40**, observa-se um maior número de compostos básicos obtidos, no procedimento da sílica modificada em batelada e dessorção no ultra-som.

Na **Figura 41** estão apresentados os Cromatogramas do Íon Selecionado (modo SIM) para a fração neutra, onde são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis. Os demais compostos neutros (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados na Figura.

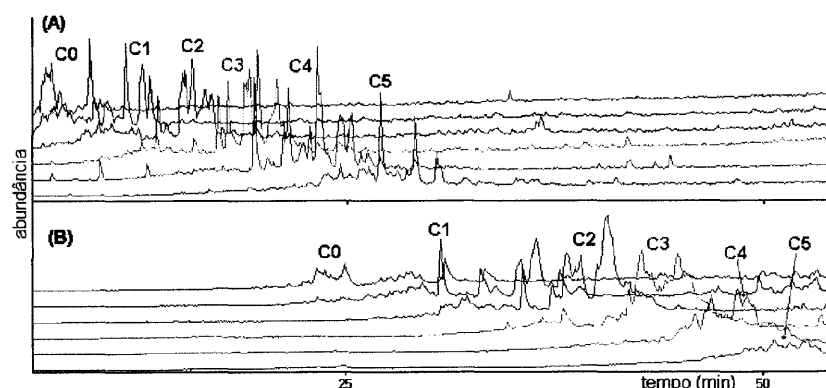


Figura 41. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do GOP, em sílica modificada em batelada e dessorção no ultra-som. A- alquil carbazóis (167; 181; 195; 209; 223 e 237 uma); B- alquil benzocarbazóis (217; 245; 259; 273 e 287 uma). Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a *Tabela IX*

Comparando os cromatogramas das **Figuras 40 e 41** pode-se observar um maior número de alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis para as amostras de GOP extraídas em batelada com sílica modificada e dessorvidas no ultra-som.

Desta forma, conclui-se que dos procedimentos de separação dos compostos nitrogenados de petróleo e derivados até aqui apresentados, a extração utilizando sílica modifica em batelada e dessorção no ultra-som são as mais adequadas.

4.3.4 Extração utilizando Chromosorb W/FeCl₃

A Fração 3 do pré-fracionamento com alumina neutra e a mistura de padrões foram fracionadas usando Chromosorb W modificado com Cloreto férrico anidro.

Para a avaliação da recuperação dos compostos nitrogenados no Chromosorb W/FeCl₃ utilizou-se o procedimento descrito no item 3.5.2.3. A **Tabela XVII** apresenta as razões de áreas para a mistura de padrões nitrogenados, na concentração de 200 mg L⁻¹, para cada padrão, extraídos em batelada no ultra-som e em coluna.

As **Figuras 42 e 43** apresentam os cromatogramas GC/FID do fracionamento utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em batelada no ultra-som e em coluna, respectivamente. A primeira fração foi extraída com hexano (F1CROM) e a segunda fração foi extraída com 1% de isopropilamina em hexano (F2CROM). A fração três (F3CROM), extraída com éter etílico, não apresentou nenhum composto, por esta razão seus cromatogramas não estão apresentados nestas figuras.

Tabela XVII. Avaliação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em batelada no ultra-som e em coluna

Padrão	Recuperação % *	
	Batelada	Coluna
Quinolina	60 ± 0,0098	55 ± 0,0050
Isoquinolina	44 ± 0,0098	51 ± 0,011
Indol	68 ± 0,0096	68 ± 0,0047
Benzo[h]quinolina	77 ± 0,0071	84 ± 0,037
Acridina	61 ± 0,0051	79 ± 0,0039
Fenantridina	71 ± 0,0033	85 ± 0,044

* média de três injeções e duplicatas de extração ± desvio padrão

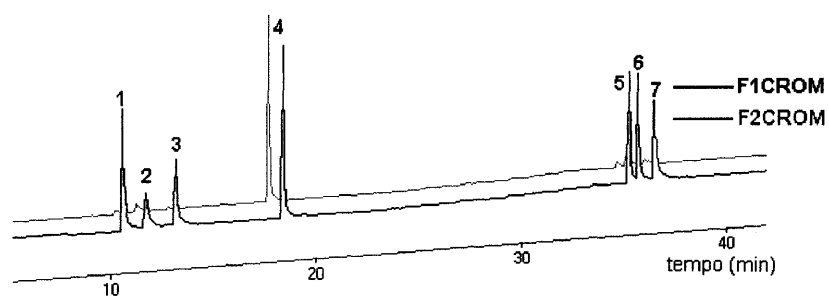


Figura 42. Cromatogramas GC/FID das frações F1CROM (extraída com hexano) e F2CROM (extraída com 1% de isopropilamina em hexano) obtidas com os padrões de compostos nitrogenados utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em batelada e dessorção no ultra-som. Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX

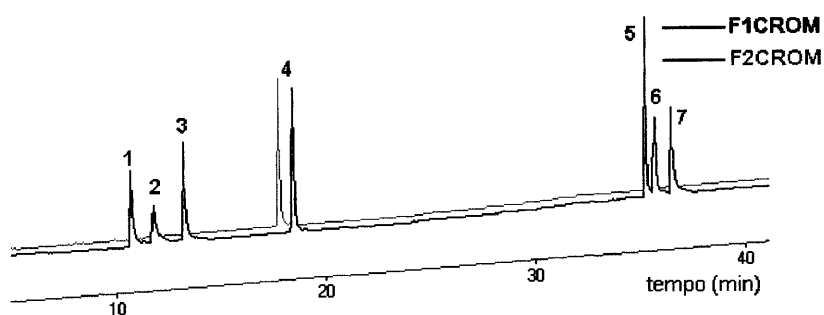


Figura 43. Cromatogramas GC/FID das frações F1CROM (extraída com hexano) e F2CROM (extraída com 1% de isopropilamina em hexano) obtidas com os padrões de compostos nitrogenados utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em coluna. *Identificação dos picos: 1- quinolina; 2- isoquinolina; 3- indol; 4- bifenila; 5- benzo[h]quinolina; 6- acridina; 7- fenantridina. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A partir dos dados da **Tabela XVII**, pode-se observar que, para as extrações dos compostos nitrogenados com Chromosorb W/FeCl₃ em batelada no ultra-som e em coluna, não houve diferença significativa nas recuperações. Para as amostras optou-se por realizar as extrações utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em coluna.

4.3.4.1 Aplicação à amostra de GOP

Utilizando-se o procedimento descrito no item 3.5.2.3 extraiu-se o GOP com Chromosorb W/FeCl₃ para a separação dos compostos nitrogenados. O rendimento gravimétrico para a fração em n-hexano (F1CROM) foi de 83,90 %, para a fração F2CROM foi de 2 % e a fração F3CROM foi de 2 %.

A **Figura 44** mostra os Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD modo SCAN) para as três frações do GOP extraídas com Chromosorb W/FeCl₃.

Estas amostras foram também analisadas por GC/MSD no modo SIM. Observou-se que na Fração 3 não se encontrou nenhum composto nitrogenado, razão pela qual seu cromatograma não está apresentado.

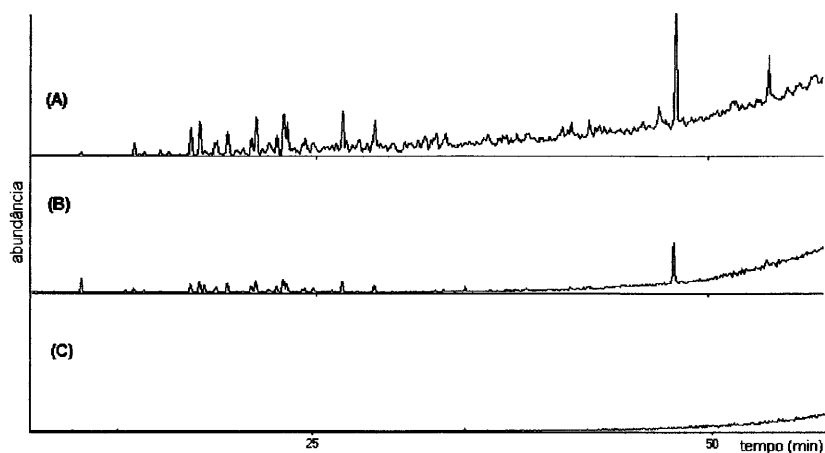


Figura 44. Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em coluna para a separação dos compostos nitrogenados da Fração 3, do GOP, obtida em alumina. A- fração com n-hexano; B- fração com 1% de isopropilamina em hexano; C- fração em éter etílico. *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A **Figura 45** mostra os Cromatogramas do Íon Selecionado (modo SIM) para a fração em n-hexano, do GOP em Chromosorb W/FeCl₃, onde são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis. Os demais compostos (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nessa Figura.

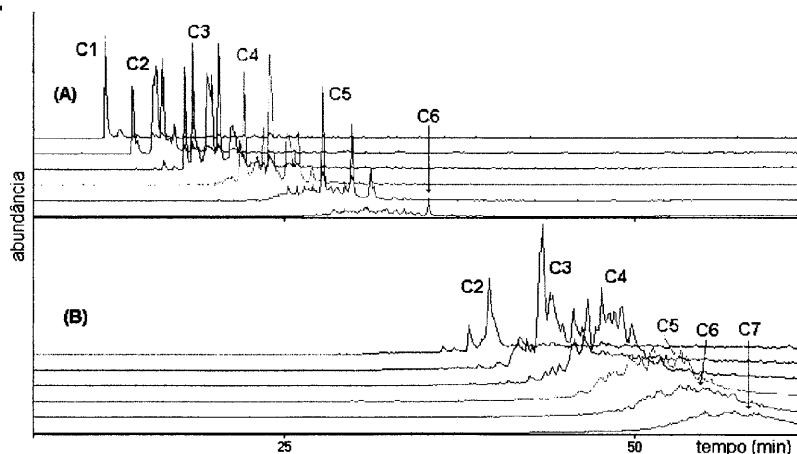


Figura 45. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração com n-hexano, do GOP, em Chromosorb W/FeCl₃, em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (245; 259; 273; 287; 301 e 315 uma). *Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila).* *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A segunda fração, que deveria conter os compostos básicos, foi cromatografada no modo SIM, monitorando as alquil quinolinas e alquil benzoquinolinas. Entretanto nenhum composto básico foi identificado nesta fração, por esta razão seu cromatograma não é apresentado. Este fato é, provavelmente, devido à retenção irreversível pela fase estacionária. Quimicamente isto pode ser explicado pelo maior caráter básico do nitrogênio nestes compostos. A partir desta observação decidiu-se verificar a presença dos carbazóis nesta fração.

A **Figura 46** apresenta os Cromatogramas do Íon Seleccionado (modo SIM) para a fração com 1% de isopropilamina em n-hexano, do GOP em Chromosorb W/FeCl₃, onde são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis. Os demais compostos (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, inclusive as alquil quinolinas, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nesta Figura.

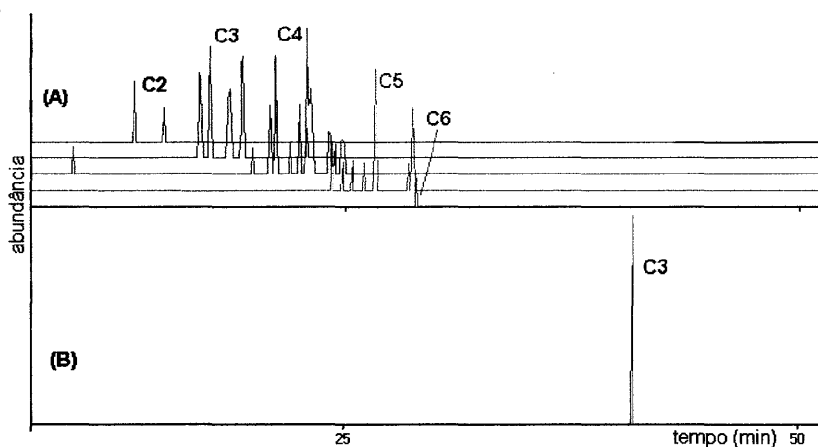


Figura 46. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração com 1% de isopropilamina em n-hexano, do GOP, extraída com Chromosorb W/FeCl₃ na coluna. A- alquil carbazóis (195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (223 uma). Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

A **Tabela XVIII** apresenta a comparação das recuperações obtidas para as três fases utilizadas na separação dos padrões de compostos nitrogenados.

Tabela XVIII. Comparação da recuperação obtida para a mistura de padrões nitrogenados na concentração de 200 mg L⁻¹ utilizando sílica modificada em batelada, Resinas Amberlyst em batelada e Chromosorb W/FeCl₃ em coluna

Padrão	Recuperação % *		
	Sílica modificada em batelada	Resinas Amberlyst em batelada	Chromosorb W/FeCl ₃ em coluna
Quinolina	62 ± 0,079	48 ± 0,81	55 ± 0,0050
Isoquinolina	64 ± 1,4	45 ± 2,0	51 ± 0,011
Indol	57 ± 2,2	17 ± 0,54	68 ± 0,0047
Benzo[h]quinolina	92 ± 2,0	83 ± 7,5	84 ± 0,037
Acridina	96 ± 3,5	86 ± 5,9	79 ± 0,0039
Fenantridina	99 ± 1,7	87 ± 7,2	85 ± 0,044

* média de três injeções e duplicatas de extração ± desvio padrão

À partir da análise da **Tabela XVIII** constata-se que os padrões de compostos nitrogenados básicos (quinolina, isoquinolina, benzo[h]quinolina, acridina e fenantridina) apresentam melhores valores de recuperação quando se utiliza sílica modificada em batelada e dessorção no ultra-som. O indol que possui um caráter neutro apresentou melhor recuperação quando extraído com Chromosorb W/FeCl₃ em coluna.

4.4 ANÁLISE DA AMOSTRA DE RAT ATRAVÉS DAS METODOLOGIAS SELECIONADAS

Para a análise da amostra de RAT foram escolhidas as técnicas de extração que apresentaram os melhores resultados, ou seja:

- pré-separação em alumina neutra em coluna;
- fracionamento com sílica modificada em batelada e dessorção no ultra-som;
- fracionamento com Chromosorb W/FeCl₃ em coluna.

4.4.1 Pré-separação com alumina neutra

A **Tabela XIX** apresenta os rendimentos gravimétricos obtidos para o RAT após a pré-separação com alumina neutra em coluna. Para o RAT foram utilizados 45,0 g de alumina neutra e aproximadamente 1,5000 g de RAT. Estas quantidades de alumina neutra e de amostra foram otimizadas a partir dos testes citados no **item 3.5.1.1**. Usando-se a quantidade citada, que foi aplicada à amostra de GOP, houve saturação das colunas, razão pela qual esta quantidade foi alterada de 30,0 g para 45,0 g de alumina neutra e 1,5000 g de amostra.

Tabela XIX. Rendimento para a pré-separação do RAT utilizando 45,0 g de alumina neutra em coluna

Fração	Rendimento médio %*
F1	32 ± 0,82
F2	46 ± 1,8
F3	12 ± 2,8
F4	4,5 ± 0,25

*média de extração em triplicata de coluna ± desvio padrão

Comparando-se os resultados apresentados nesta Tabela com aqueles citados na **Tabela XIX** (rendimento para a pré-separação do GOP) observa-se um maior rendimento gravimétrico para a F3 do RAT. Desta forma espera-se um teor de nitrogenados maior nesta amostra.

4.4.2 Extração Utilizando Sílica Modificada com KOH (SiO₂ /KOH) e HCl (SiO₂ /HCl)

A Fração 3 do pré-fracionamento com alumina foi re-fracionada usando a sílica modificada com KOH e com HCl em batelada, através do procedimento descrito no **item 3.5.2.2**. Obteve-se um rendimento gravimétrico médio de 21% para a fração neutra e 20% para a fração básica.

A **Figura 47** mostra os Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD modo SCAN) das frações básica e neutra do RAT extraídas com sílica modificada e dessorvidas no ultra-som.

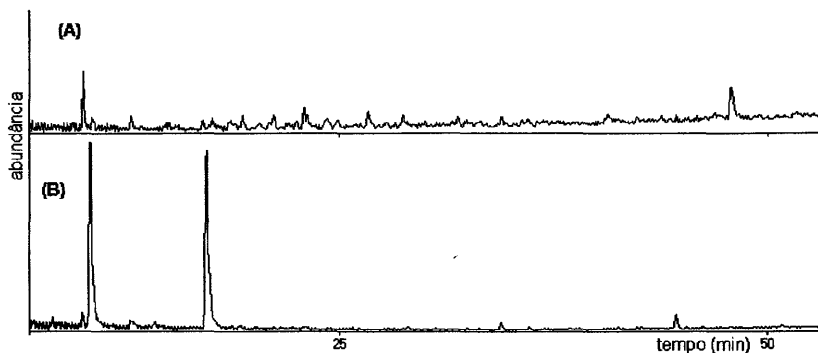


Figura 47. Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando sílica modificada com KOH e HCl em batelada para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do RAT, obtida em alumina. A- fração neutra; B- fração básica. *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A **Figura 48** mostra a fração neutra, onde são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis. Os demais compostos (vide **Tabela VIII**) também foram monitorados, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nessa Figura.

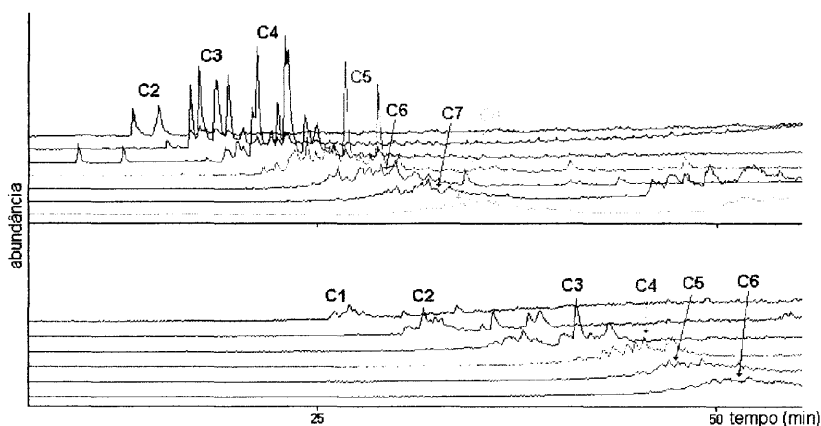


Figura 48. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração neutra, do RAT, em sílica modificada em batelada e dessorção realizada no ultra-som. A- alquil carbazóis (195; 209; 223; 237; 251; 265 e 279 uma); B- alquil benzocarbazóis (231; 245; 259; 273; 287 e 301 uma). *Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A análise da fração básica do RAT obtida com sílica modificada em batelada não apresentou nenhuma alquil quinolina ou alquil benzoquinolina, por esta razão o cromatograma desta fração não está apresentado neste trabalho. Por outro lado esta amostra apresentou uma grande diversidade de carbazóis (**Figura 49**).

4.4.3 Extração utilizando Chromosorb W/FeCl₃ para o RAT

A Fração 3 do pré-fracionamento com alumina neutra foi também re-fracionada usando Chromosorb W modificado com Cloreto férrico anidro em coluna.

A **Figura 49** mostra os Cromatogramas do Íon Total (GC/MSD modo SCAN) das frações em hexano (F1CROM) e em 1% de isopropilamina em hexano (F2CROM) do RAT, extraídas com Chromosorb W/FeCl₃ em coluna.

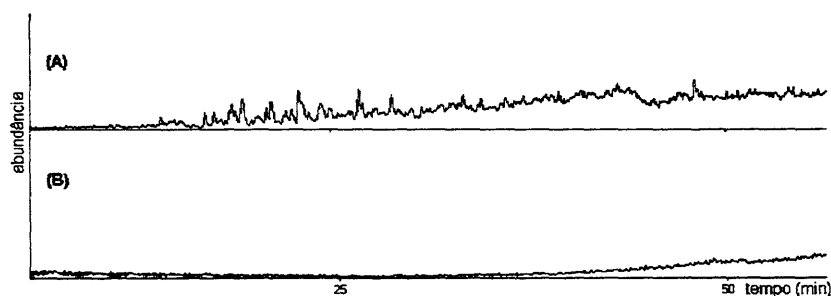


Figura 49. Cromatograma do Íon Total (GC/MSD) utilizando Chromosorb W/FeCl₃ em coluna, para a separação dos compostos nitrogenados da fração 3, do RAT, obtida em alumina. A- fração em n-hexano; B- fração em 1% de isopropilamina em n-hexano. *Condições cromatográficas de acordo com a Tabela IX*

A **Figura 50** apresenta os Cromatogramas do Íon Seleccionado (modo SIM) para a fração com hexano (F1CROM), do RAT em Chromosorb W/FeCl₃, onde são monitorados os alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis. Os demais compostos (*vide Tabela VIII*) também foram monitorados, sem, entretanto terem apresentado picos, por esta razão não estão mostrados nessa Figura.

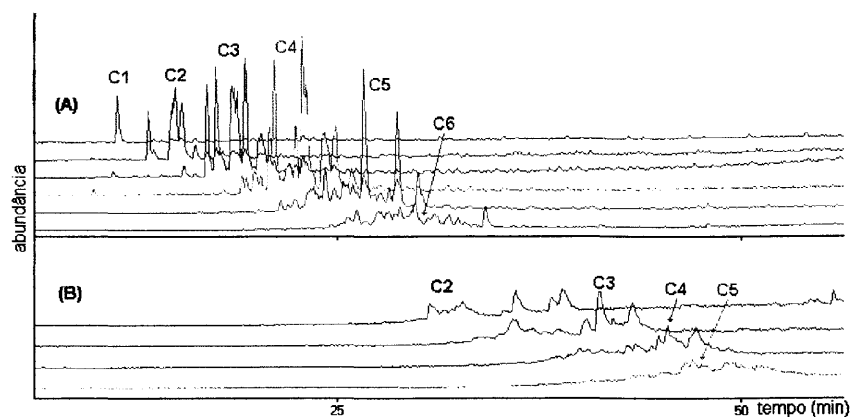


Figura 50. Cromatogramas do monitoramento dos íons da fração em n-hexano, do RAT, em Chromosorb W/FeCl₃ em coluna. A- alquil carbazóis (181; 195; 209; 223; 237 e 251 uma); B- alquil benzocarbazóis (245; 259; 273 e 287 uma).

Os números correspondem ao número de átomos de carbono na cadeia lateral (radical alquila). Condições cromatográficas de acordo com a **Tabela IX**

A fração obtida por dessorção com 1% de isopropilamina em hexano (F2CROM), do RAT em Chromosorb W/FeCl₃, não apresentou nenhuma alquil quinolina e alquil benzoquinolina. Este resultado confirma o apresentado no item anterior quando também não foram encontradas estas substância nas frações obtidas com sílica modificada.

5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Com os dados obtidos neste trabalho pode-se elaborar as seguintes conclusões:

- As amostras de GOP e RAT derivados do petróleo brasileiro (MARLIM) analisadas neste trabalho são constituídas de misturas muito complexas, tendo uma grande variedade de compostos, e muitos isômeros de uma mesma família;
- Os compostos nitrogenados presentes nas amostras de RAT e GOP estão em baixa concentração (cerca de 4% no GOP e 12 % no RAT);
- O pré-fracionamento das amostras em alumina neutra mostrou-se essencial para a sua caracterização, este procedimento pode ser considerado como uma forma de "clean-up" inicial da amostra, retirando os hidrocarbonetos saturados que são os constituintes majoritários em derivados de petróleo;
- Os três métodos desenvolvidos para o fracionamento dos compostos nitrogenados a partir da pré-separação em alumina são bastante eficientes para a separação e caracterização dos compostos nitrogenados nas amostras analisadas;
- A dessorção dos compostos nitrogenados adsorvidos na sílica modificada mostrou-se mais eficiente quando foi usada a técnica de ultra-som do que quando se aplicou a eluição em coluna;
- Os métodos de isolamentos dos compostos nitrogenados, a partir da pré-separação em alumina, usando sílica modificada (KOH e HCl) e Chromosorb W/FeCl₃ apresentaram resultados melhores do que o fracionamento com resinas de troca iônica;
- A técnica de fracionamento usando Chromosorb W/FeCl₃ mostrou-se menos adequada para a separação de nitrogenados básicos, embora tenha apresentado excelentes resultados para os compostos neutros;

- A cromatografia gasosa utilizando o detector de nitrogênio e fósforo apresentou elevada sensibilidade, permitindo identificar compostos nitrogenados de menor peso molecular e em baixas concentrações;
- A cromatografia gasosa com detector de massa no modo SIM permitiu separar os compostos nitrogenados em classes de compostos tais como: alquil quinolinas, alquil benzoquinolinas, alquil dibenzoquinolinas, alquil tetrahidrodibenzo-benzoquinolinas, alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis, entre outros;
- A amostra de GOP apresentou teores de bases e neutros equivalentes, isolados pelas duas técnicas de fracionamento;
- A amostra de RAT apresentou maiores teores de compostos nitrogenados neutros tais como alquil carbazóis e alquil benzocarbazóis, enquanto praticamente não foram identificados compostos com características básicas nesta amostra.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Barman, B. N. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2000**, *30*, 75-120.
- (2) Petróleo. A ciência de extrair energia da terra. Scientific American Brasil Edição Especial[3], 5-55. 2003.
- (3) O petróleo. www.dep.fem.unicamp. Acessada em. 7-11-2004.
- (4) Suelves, I.; Islas, C. A.; Millan, M.; Galmes, C.; Carter, J. F.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Fuel* **2003**, *82*, 1-14.
- (5) Snyder, L. R.; Buell, B. E. *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 1295-1302.
- (6) Beens, J.; Brinkman, U. A. T. *Trends in Analytical Chemistry* **2000**, *19*, 260-275.
- (7) Hunt, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*; Massachusetts, 1979.
- (8) Zílio, E. L.; Pinto, U. B. *Boletim Técnico da PETROBRAS* **2002**, *45*, 21-25.
- (9) Hunt, J. M.; Philp, R. P.; Kvenvolden, K. A. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 1025-1052.
- (10) Tissot, B. P.; Welte, D. H. Petroleum formation and occurrence. In *Petroleum formation and occurrence*; Berlin, 1984; pp 375-423.
- (11) Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Qian, K.; Robbins, W. K. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 743-759.
- (12) Altget, K. H.; Jewell, D. M.; Latham, D. R.; Selucky, M. L. Separation Schemes. In *Chromatography in petroleum analysis*; Nova Iorque, 1979; pp 186-212.
- (13) Doherty, P. J.; Hoes, R. M.; Robbat Jr, A.; White, C. M. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 2697-2701.
- (14) Burchill, P.; Herod, A. A.; Mahon, J. P.; Pritchard, E. *Journal of Chromatography* **1983**, *281*, 109-124.
- (15) Miertus, S.; Švora, J.; urdik, E.; jeková, H. *Analytical Chemistry* **1987**, *59*, 504-508.
- (16) Albert, D. K. *Analytical Chemistry* **1978**, *50*, 1822-1829.
- (17) Granda, M.; Menéndez, R.; Moinelo, S. R.; Bermejo, J.; Snape, C. E. *Fuel* **1993**, *72*, 19-23.

- (18) Ekinci, E.; Türkay, S.; Citiroglu, M.; Akar, A. *Fuel Processing technology* **1994**, *37*, 175-184.
- (19) Lanças, F. M.; Barbirato, M. A. *Fuel science and technology Int'l* **1994**, *12*, 507-518.
- (20) Gould, K. A.; Long, R. B. *Fuel* **1986**, *65*, 572-576.
- (21) Laredo, G. C.; Leyva, S.; Alvarez, R.; Mares, Ma. T.; Castillo, J.; Cano, J. L. *Fuel* **2002**, *81*, 1341-1350.
- (22) Lanças, F. M.; Barbirato, M. A. *Fuel science and technology Int'l* **1994**, *12*, 493-506.
- (23) Choi, J. H. K.; Gray, M. R. *Fuel Processing technology* **1991**, *28*, 77-93.
- (24) Creaser, C. S.; Krokos, F.; O'Neill, K. E. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1993**, *4*, 322-326.
- (25) Aboul-Gheit, A. K. *Applied Catalysis* **1985**, *16*, 39-47.
- (26) Marafi, A.; Fukase, S.; Al-Marri, M.; Stanislaus, A. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 661-668.
- (27) Moreira, E. M.; Pereira, C. G.; Borges, M. B. *Boletim Técnico da PETROBRAS* **2002**, *45*, 274-283.
- (28) Wang, Y.; Li, R.; Liu, C. *Fuel Processing technology* **2004**, artigo in press.
- (29) Pan, C.; Geng, A.; Liao, Z.; Xiong, Y.; Fu, J.; Sheng, G. *Marine and Petroleum Geology* **2002**, *19*, 619-632.
- (30) Pieri, N.; Jacquot, F.; Mille, G.; Planche, J. P.; Kister, J. *Organic Geochemistry* **1996**, *25*, 51-68.
- (31) Poole, C. F.; Poole, S. K. Sample preparation for chromatographic analysis. In *Chromatography today*; 1991.
- (32) Lanças, F. M. *Extração em fase sólida (SPE)*; São Carlos/SP, 2004; pp 1-96.
- (33) Karr Jr, C.; Weatherford, W. D.; Capel, R. G. *Analytical Chemistry* **1954**, *26*, 252-256.
- (34) Gouverneur, P. *Analytica Chimica Acta* **1962**, *26*, 212-223.
- (35) Burchill, P.; Herod, A. A.; Pritchard, E. *Fuel* **1983**, *62*, 20-29.
- (36) Mushrush, G. W.; Watkins, J. M.; Beal, E. J.; Morris, R. E.; Cooney, J. V.; Hazlett, R. N. *Fuel science and technology Int'l* **1989**, *7*, 931-949.

- (37) Yamamoto, M. *Organic Geochemistry* **1992**, *19*, 389-402.
- (38) Merdrignac, I.; Behar, F.; Albrecht, P.; Briot, P.; Vandembroucke, M. *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1342-1355.
- (39) Mushrush, G. W.; Beal, E. J.; Hardy, D. R.; Hughes, J. M. *Fuel Processing technology* **1999**, *61*, 197-210.
- (40) Cerný, J.; Mitera, J.; Vavrečka, P. *Fuel* **1989**, *68*, 596-600.
- (41) Barth, T.; Rist, K.; Huseby, B.; Ocampo, R. *Organic Geochemistry* **1996**, *24*, 889-895.
- (42) Li, M.; Osadetz, K. G.; Yao, H.; Obermajer, M.; Fowler, M. G.; Snowdon, L. R.; Christensen, R. *Organic Geochemistry* **1998**, *28*, 477-488.
- (43) Avila, V. L. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1999**, *29*, 195-230.
- (44) Barboza, J. C. S.; Serra, A. A. *Química Nova* **1992**, *15*, 302-316.
- (45) Stahl, E. *Thin-Layer Chromatography. A Laboratory Handbook*; New York, 1969.
- (46) Snyder, L. R. Adsorption and partition chromatography. In *Chromatography in petroleum analysis*; Nova Iorque, 1979; pp 215-286.
- (47) Lazaro, M. J.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Fuel* **1999**, *78*, 795-801.
- (48) Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Journal of Chromatography A* **1995**, *708*, 143-160.
- (49) Li, W.; Morgan, T. J.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1024*, 227-243.
- (50) Hostettmann, K.; Hostettmann, M.; Marston, A. *Preparative chromatography techniques*; Nova Iorque, 1986.
- (51) Snyder, L. R.; Buell, B. E.; Howard, H. E. *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 1303-1317.
- (52) Fan, T.; Buckley, J. S. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 1571-1575.
- (53) Sanches Filho, P. J. Aplicação da cromatografia líquida preparativa ao estudo de compostos nitrogenados em alcatrões de carvão e óleo de xisto. 1997. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado.
- (54) Mao, J.; Pacheco, C. R.; Traficante, D. D.; Rosen, W. *Fuel* **1995**, *74*, 880-887.
- (55) Gallegos, E. J. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 701-708.

- (56) Nishioka, M.; Campbell, R. M.; Lee, M. L. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2211-2215.
- (57) Later, D. W.; Lee, M. L. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 117-123.
- (58) Boduszynski, M. M.; Hurtubise, R. J.; Silver, H. F. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 375-381.
- (59) Later, D. W.; Wilson, B. W. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2979-2984.
- (60) Dinnen, G. U.; Bailey, C. W.; Smith, J. R.; Ball, J. S. *Analytical Chemistry* **1947**, *19*, 992-998.
- (61) Schwartz, R. D.; Brasseaux, D. J. *Analytical Chemistry* **1958**, *30*, 1999-2002.
- (62) Karam, H. S. M. H. M.; Lanças, F. M. *Liquid chromatography & gas chromatography Magazine* **2004**, *5*, 41-48.
- (63) Wu, J. C.-S.; Sung, H.-C.; Lin, Y.-F.; Lin, S.-L. *Separation and Purification Technology* **2000**, *21*, 145-153.
- (64) Midttun, O.; Kvalheim, O. M. *Fuel* **2001**, *80*, 717-730.
- (65) Murti, S. D. S.; Sakanishi, K.; Okuma, O.; Korai, Y.; Mochida, I. *Fuel* **2002**, *81*, 2241-2248.
- (66) Cheng, X.; Zhao, T.; Fu, X.; Hu, Z. *Fuel Processing technology* **2004**, *85*, 1463-1472.
- (67) Li, M.; Fowler, M. G.; Obermajer, M.; Stasiuk, L. D.; Snowdon, L. R. *Organic Geochemistry* **1999**, *30*, 1039-1057.
- (68) Boduszynski, M. M.; Hurtubise, R. J.; Silver, H. F. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 372-375.
- (69) Smith, J. R.; Smith Jr, C. R.; Dinnen, G. U. *Analytical Chemistry* **1950**, *22*, 867-870.
- (70) Dinnen, G. U.; Cook, G. L.; Jensen, H. B. *Analytical Chemistry* **1958**, *30*, 2026-2030.
- (71) Burchill, P.; Herod, A. A.; Mahon, J. P.; Pritchard, E. *Journal of Chromatography* **1983**, *265*, 223-238.
- (72) Green, J. B.; Hoff, R. J.; Woodward, P. W.; Stevens, L. L. *Fuel* **1984**, *63*, 1290-1301.
- (73) Ali, M. F.; Ali, M. A. *Fuel science and technology Int'l* **1988**, *6*, 259-290.

- (74) McKay, J. F.; Weber, J. H.; Latham, D. R. *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 891-898.
- (75) Snyder, L. R. *Analytical Chemistry* **1969**, *41*, 314-323.
- (76) Snyder, L. R. *Analytical Chemistry* **1969**, *41*, 1084-1094.
- (77) Wood, K. V.; Schmidt, C. E.; Cooks, R. G.; Batts, B. D. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1335-1338.
- (78) Strachan, M. G.; Johns, R. B. *Analytical Chemistry* **1986**, *58*, 312-319.
- (79) Oliveira, E. C.; Campos, M. C. V.; Lopes, A. S.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1027*, 171-177.
- (80) Snyder, L. R.; Buell, B. E. *Analytical Chemistry* **1962**, *34*, 689-691.
- (81) Schmitter, J.-M.; Ignatiadis, I.; Arpino, P.; Guiochon, G. A **1983**, *55*, 1685-1688.
- (82) Caramão, E. B.; Gomes, L. M. F.; Oliveira, M. D.; Lanças, F. M. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communication* **1987**, *10*, 579-581.
- (83) Caramão, E. B.; Gomes, L. M. F.; Bristoti, A.; Lanças, F. M. *Fuel science and technology Int'l* **1990**, *8*, 173-190.
- (84) Lanças, F. M.; Caramão, E. B. *Fuel science and technology Int'l* **1992**, *10*, 1197-1205.
- (85) Caramão, E. B.; Lanças, F. M. *Fuel Processing technology* **1996**, *14*, 427-450.
- (86) Caramão, E. B.; Lanças, F. M. *Fuel science and technology Int'l* **1996**, *14*, 417-426.
- (87) Caramão, E. B.; Gomes, L. M. F.; Oliveira, M. D.; Bristotil, A.; Lanças, F. M. *Fuel science and technology Int'l* **1990**, *8*, 881-898.
- (88) Briker, Y.; Ring, Z.; Iacchelli, A.; McLean, N. *Fuel* **2003**, *82*, 1621-1631.
- (89) Bennett, B.; Chen, M.; Brincat, D.; Gelin, F. J. P.; Larter, S. R. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 545-559.
- (90) Daughton, C. G.; Jones, B. M.; Sakaji, R. H. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2236-2333.
- (91) Roussis, S. G.; Proulx, R. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 685-697.

- (92) Moinelo, S. R.; Menéndez, R.; Bermejo, J. *Fuel* **1988**, *67*, 682-687.
- (93) Alula, M.; Diack, M.; Gruber, R.; Kirsch, G.; Wilhelm, J. C.; Cagniant, D. *Fuel* **1989**, *68*, 1330-1335.
- (94) Granda, M.; Bermejo, J.; Moinelo, S. R.; Menéndez, R. *Fuel* **1990**, *69*, 702-705.
- (95) Jewell, D. M. Chromatography in petroleum analysis. In *Chromatography in petroleum analysis*; New York, 1979; pp 273-286.
- (96) Jewell, D. M.; Weber, J. H.; Bungler, J. W.; Plancher, H.; Latham, D. R. *Analytical Chemistry* **1972**, *44*, 1391-1395.
- (97) Shue, F.-F.; Yen, T. F. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 2081-2084.
- (98) Hartung, G. K.; Jewell, D. M. *Analytica Chimica Acta* **1962**, *27*, 219-232.
- (99) Neves, M. C. Aplicação da Cromatografia de Coordenação Organometálica na Extração e Análise de Compostos Nitrogenados do Alcatão de Carvão e do Óleo de Xisto Brasileiros. 1-62. 1998. Universidade Federal de Pelotas. Dissertação de Mestrado.
- (100) Qi, J.; Yan, Y.; Fei, W.; Su, Y.; Dai, Y. *Fuel* **1998**, *77*, 255-258.
- (101) Lanças, F. M. *Cromatografia gasosa*; Acta: São Carlos/SP, 1993; pp 1-240.
- (102) Aquino Neto, F. R.; Nunes, D. S. S. *Cromatografia gasosa princípios básicos e técnicas afins*; Rio de Janeiro, 2004; pp 1-187.
- (103) Wang, Z.; Fingas, M. *Journal of Chromatography A* **1997**, *774*, 51-78.
- (104) White, C. M.; Robbat Jr, A.; Hoes, R. M. *Chromatographia* **1983**, *17*, 605-612.
- (105) Li, M.; Larter, S. R.; Stoddart, D.; Bjorøy, M. *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 1337-1344.
- (106) Smimov, M. B.; Frolov, E. B. *Organic Geochemistry* **1998**, *29*, 1091-1099.
- (107) Burchill, P.; Herod, A. A.; Pritchard, E. *Fuel* **1983**, *62*, 11-19.
- (108) Nishioka, M.; Campbell, R. M.; West, W. R.; Smith, P. A.; Booth, G. M.; Lee, M. L. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 1868-1871.
- (109) Nishioka, M.; Campbell, R. M.; Lee, M. L.; Castle, R. N. *Fuel* **1986**, *65*, 270-273.
- (110) Radke, M.; Willsch, H.; Welte, H. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 2538-2546.

- (111) Bakr, M. M. Y.; Wilkes, H. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 561-580.
- (112) Thomson, J. S.; Green, J. B.; McWilliams, T. B.; Yu, S. K.-T. *Journal of High Resolution Chromatography* **1994**, *17*, 415-426.
- (113) Schmitter, J.-M.; Colin, H.; Excoffier, J.-L.; Arpino, P.; Guiochon, G. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 769-772.
- (114) Li, B.; Ling, Y.; Hu, Y.; Du, Y.; Song, Y.; Cui, H. *Talanta* **2003**, *61*, 803-809.
- (115) Buchanan, M. V. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 570-574.
- (116) Grimmer, G.; Jacob, J.; Naujack, K.-W. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 2398-2404.
- (117) Clegg, H.; Wilkes, H.; Horsfield, B. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 5335-5345.
- (118) Li, M.; Yao, H.; Stasiuk, L. D.; Fowler, M. G.; Larter, S. R. *Organic Geochemistry* **1997**, *26*, 731-744.
- (119) Herod, A. A.; Stokes, B. J.; Major, H. J.; Fairbrother, A. E. *Analyst* **1988**, *113*, 797-804.
- (120) Qian, K.; Dechert, G. J. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 3977-3983.
- (121) Page, F. M.; Woolley, D. E. *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 210-212.
- (122) Zeuthen, P.; Knudsen, K. G.; Whitehurst, D. D. *Catalysis today* **2001**, *65*, 307-314.
- (123) Shiraishi, Y.; Hirai, T.; Komasa, I. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **2001**, *40*, 293-303.
- (124) Gaylor, V. F.; Jones, C. N.; Landerl, J. H. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1606-1615.
- (125) Borra, C.; Wiesler, D.; Novotny, M. *Analytical Chemistry* **1987**, *59*, 339-343.
- (126) Mao, J.; Pacheco, C. R.; Traficante, D. D.; Rosen, W. *Journal of Chromatography A* **1994**, *684*, 103-111.
- (127) Martín, Y.; García, R.; Solé, R. A.; Moinelo, S. R. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 436-442.
- (128) Lucke, R. B.; Later, D. W.; Wright, C. W.; Chess, E. K.; Weimer, W. C. *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 633-639.
- (129) Frolov, E. B. *Organic Geochemistry* **1997**, *26*, 43-47.

- (130) Novotny, M.; Hirose, A.; Wiesler, D. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1234-1248.
- (131) Amateis, P. G.; Taylor, T. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 966-971.
- (132) Porter, D. J.; Mayer, P. M. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 987-994.
- (133) Martínez-Escandell, M.; Torregrosa, P.; Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; Santamaría-Ramirez, R.; Gómez-de-Salazar, C.; Romero-Palazón, E. *Carbon* **1999**, *37*, 1567-1582.
- (134) Brown, D.; Earnshaw, D. G.; McDonald, F. R.; Jensen, H. B. *Analytical Chemistry* **1970**, *42*, 146-151.
- (135) Cosultchi, A.; Garciafigueroa, E.; Mar, B.; García-Borquez, A.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Fuel* **2002**, *81*, 413-421.
- (136) Deelchand, J.-P.; Naqvi, Z.; Dubau, C.; Shearman, J.; Lazaro, M.-J.; Herod, A. A.; Read, H.; Kandiyoti, R. *Journal of Chromatography A* **1999**, *830*, 397-414.
- (137) Karaca, F.; Islas, C. A.; Millan, M.; Behrouzi, M.; Morgan, T. J.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 778-788.
- (138) Mitra-Kirtley, S.; Mullins, O. C.; Branthaver, J. F.; Cramer, S. P. *Energy & Fuels* **1993**, *7*, 1128-1134.
- (139) Miyabayashi, K.; Naito, Y.; Tsujimoto, K.; Miyake, M. *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *221*, 93-105.
- (140) Yu Wang, F. C.; Robbins, W. K.; Greaney, M. A. *Journal Sep. Sci.* **2004**, *27*, 468-472.
- (141) Smimov, M. B.; Frolov, E. B. *Organic Geochemistry* **1997**, *26*, 33-42.
- (142) Navas, M. J.; Jiménez, A. M. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2000**, *30*, 153-162.
- (143) Yan, X. *Journal of Chromatography A* **2002**, *976*, 3-10.
- (144) Christian, G. D. Data Handling. In *Analytical Chemistry*; Nova Iorque, 1994; pp 14-64.
- (145) Lanças, F. M. *Validação de métodos cromatográficos de análise*; São Carlos/SP, 2004; pp 1-62.
- (146) Ribani, M.; Branthaver, J. F.; Cook, G. L.; Jeková, H.; Melo, L. F. C. *Química Nova* **2004**, *27*, 771-780.

7 ANEXOS

ANEXO 1

Principais métodos de análise por cromatografia gasosa aprovados pela ASTM (American Society for Testing and Materials) aplicados ao petróleo ¹

Método	Área de aplicação	Descrição
D2163	gás liquefeito de petróleo (GLP)	concentração de propano em GLP por GC
D2268	n-heptano e isoctano	pureza do n-heptano e i-octano por GC
D2887	destilados médios e pesados	distribuição dos pontos de ebulição (destilação simulada) das frações de petróleo por GC
D3524	lubrificante	diesel combustível diluído usado em óleo diesel de máquina por GC
D3525	lubrificante	gasolina usada em lubrificante por GC
D3710	gasolina	destilação simulada da gasolina e frações da gasolina por GC
D4815	gasolina	oxigenados (éteres e álcoois) na gasolina por GC
D5134	destilados leves (naftas)	análise de naftas através do nonano por GC capilar
D5707	óleo cru	destilação simulada do petróleo cru por GC
D5442	ceras	análises de ceras por GC
D5443	destilados leves	parafina, naftaleno e hidrocarbonetos aromáticos por GC multidimensional
D5580	gasolina	benzeno, tolueno, etil-benzeno, xileno, C ₉ + aromáticos e aromáticos total por GC
D5599	gasolina final	oxigenados em gasolina por GC com detector de ionização em chama seletivo para oxigênio (GC/O/FID)
D5623	destilados leves	compostos sulfurados em petróleo leve líquido por GC com detector seletivo de enxofre
D5769	gasolina final	benzeno, tolueno e aromáticos totais em gasolina final por GC/MSD
D5986	gasolina	oxigenados, benzeno, tolueno, C8-C12 aromáticos, aromáticos totais por GC e FTIR
D6159	etileno	impurezas de hidrocarbonetos por GC

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

8.1 Trabalhos resumidos em eventos

1. OLIVEIRA, Eniz C. , ZINI, Cláudia Alcaraz, VALE, Maria Goreti, RODRIGUES, Maria Regina, CAMPOS, Maria Cecília Vaz ; CARAMÃO, Elina Bastos. Extraction of Nitrogen Compounds from Heavy Gas Oil using Preparative Liquid Chromatography and Three Different Stationary Phases. X COLACRO, 2004, Campos do Jordão/SP.

2. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, CAMPOS, Maria Cecília Vaz de, SANCHES FILHO, Pedro José, PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori, Gas Chromatography Study of Naphthenic Acids from Brazilian Petroleum In: 27 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Riva del Garda. Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2004. v.1. p.N01 - N01

3. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, GRUBER, L., CAMPOS, Maria Cecília Vaz de, VALE, Maria Goreti Rodrigues Isolamento de Compostos Nitrogenados em Gasóleo Pesado usando Cromatografia de Coordenação (Cromossorb/FeCl₃) In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador. Anais do XXVI CLAQ e da 27 RASBQ. , 2004.

4. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, LOPES, A. S., VALE, Maria Goreti Rodrigues, CAMPOS, Maria Cecília Vaz de GC-NPD Applied to the Characterization of Nitrogen Compounds in Petroleum In: 27 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Riva del Garda. Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2004. v.1. p.103 - 103

5. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, CAMPOS, Maria Cecília Vaz de, SANCHES FILHO, Pedro José, PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori, ZANIN, Kelen Daiane Characterization of Naphthenic Acids from Heavy Gas Oil of Petroleum (Marlim-Brazil) In: X Colacro, 2004, Campos Do Jordão. ANAIS DO X COLACRO. SÃO PAULO: INTERNATIONAL INSTITUTE OF CHROMATOGRAPHY, 2004

6. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, ABAD, F. C., MELECCHI, M. I., SOARES, R. D. Extração Acelerada com Solventes (ASE) como técnica de extração das flores de hibiscus Tiliaceus L. In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, Bahia, 2004.

7. OLIVEIRA, Eniz Conceição, GRUBER, L D A, CAMPOS, Maria Cecília Vaz de, VALE, Maria Goreti Rodrigues, CARAMÃO, Elina Bastos Isolamento de compostos nitrogenados em gásóleo pesado usando cromatografia de coordenação (Cromossorb/FeCl₃), In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, Bahia, 2004.

8. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; CAMPOS, Maria Cecília Vaz de; LOPES, Aline Sant'ana; ZANIN, Kelen Daiane; PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori; ZINI, C. A. Uso da Cromatografia de Troca Iônica na Investigação de Ácidos Carboxílicos em Petróleo Brasileiro. In: 12 ENQA, 2003, MARANHÃO. ANAIS 12 ANQA. 2003. p. QP039-QP039.

9. OLIVEIRA, ENIZ CONCEIÇÃO; CARAMAO, ELINA BASTOS; LOPES, ALINE SANT'ANA; VALE, M. G. R. UTILIZAÇÃO DE Gc/Npd E Gc/Ms PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM RESÍDUO DE PETRÓLEO. In: 12 ENQA, 2003, MARANHÃO. ANAIS 12 ENQA. 2003. p.QP019-QP019.

10. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; LOPES, Aline Sant'ana; ZINI, C. A. Utilization of Modified Silica and Ion Exchange Resins in the Isolation of Nitrogen Compuunds from Petroleum Residues. In: 26 ISCC, 2003, LAS VEGAS. ANAIS 26 ISCC. 2003. v. 1.
11. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; LOPES, Aline Sant'ana; SANCHES FILHO, Pedro José; VALE, Maria Goreti Rodrigues. Nitrogen Compounds in Petroleum Residues and Shale Oil. In: 25TH ISCC - INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAPILLARY CHROMATOGRAPHY, 2002, RIVA DEL GARDA. ANAIS DO 25TH ISCC. 2002. v. 1.
12. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMÃO, Elina Bastos, LOPES, Aline Santana, VALE, M. G. R. Determinação de compostos nitrogenados em petróleo utilizando GC/MS In: 11º Encontro Nacional de Química Analítica, 2001, Campinas, SP. Livro de resumos. São Paulo - SP: Editora da SBQ, 2001.
13. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; SANTOS, Lisiane Santos dos; VALE, M. G. R.; ARAUJO, Mara Bertrand Campos de. Aplicação da Micro Extração em Fase Sólida (SPME) na Análise de Compostos Fenólicos Clorados de Efluente de Fábrica de Celulose. In: 24 REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 2001, POÇOS DE CALDAS. ANAIS 24 REUNIÃO ANUAL DA SBQ. 2001.
14. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; SANTOS, Lisiane Santos dos; ARAUJO, Mara Bertrand Campos de. Application of the SPME in Preconcentration of Chlorinated Phenolic Compounds from Celulose Bleaching Effluents. In: VIII COLACRO, 2000, BUENOS AYRES. ANAIS DO VIII COLACRO. 2000. p. 248-248.
15. OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; SANTOS, Lisiane Santos dos. Determinação de Compostos Fenólicos Clorados do Efluente de

Branqueamento de Celulose Por SPME. In: VIII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2000, PASSO FUNDO. ANAIS VIII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2000.

16. OLIVEIRA, Eniz Conceição, PERALBA, Maria Do Carmo Ruaro, CARAMÃO, Elina Bastos Solid phase extraction applied in pre concentration of chlorinated phenolic compounds from cellulose bleaching effluents In: VIII Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Tecnicas Afines, 2000, Buenos Aires - Argentina. Libro de Resumenes do VIII Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Tecnicas Afines. , 2000. p.254 – 254

8.2 Artigos completos publicados em periódicos

1 OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; LOPES, Aline Sant'ana; VALE, Maria Goreti Rodrigues; CAMPOS, Maria Cecília Vaz de. ION EXCHANGE RESINS IN THE ISOLATION OF NITROGEN COMPOUNDS FROM PETROLEUM RESIDUES. *Journal of Chromatography - A*, Estados Unidos, v. 1027, p. 171-177, 2004.

2 OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; PERALBA, Maria Do Carmo Ruaro. Solid Phase Extraction applied to organo chlorides from bleaching pulp and paper. *Journal of Separation Science*, Estados Unidos, v.25, p.356 - 360, 2002.

3 CARAMAO, Elina Bastos; OLIVEIRA, Eniz Conceição; VALE, Maria Goreti Rodrigues; SANTOS, Lisiane Santos dos. Application of SPME in pre concentration of chlorinated phenolic compounds from cellulose bleaching effluents. *Journal of Separation Sciences*, Estados Unidos, v. 24, n. 4, p. 309-312, 2001.