

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

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA
PREPARATIVA AO ESTUDO DE COMPOSTOS
NITROGENADOS EM ALCATRÕES DE CARVÃO E
ÓLEO DE XISTO**

PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO
Farmacêutico e Licenciado em Química

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Título de Mestre
em Química

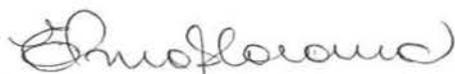
dezembro de 1997

O presente trabalho foi realizado entre março de 1996 e dezembro de 1997, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da professora Doutora Elina Bastos Caramão, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.



Pedro José Sanches Filho

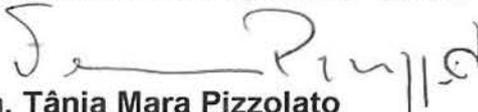
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.



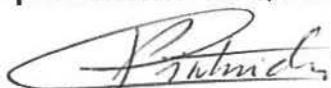
Orientadora: Dra. Elina Bastos Caramão



Comissão Examinadora: Dra. Martha Bohrer Adaime
Departamento de Química - UFSM



Dra. Tânia Mara Pizzolato
Departamento de Química - UPF



Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki
Departamento de Química Inorgânica - IQ - UFRGS

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica Federal de Pelotas pela liberação e investimentos feitos para que o desenvolvimento deste trabalho fosse possível;

À Universidade Federal do Rio Grande Do Sul (UFRGS) por fornecer o suporte institucional e as instalações para o trabalho experimental;

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

Ao grupo de Química Ambiental da UFRGS, pelo apoio e participação nesta dissertação;

Às colegas de Pelotas, Profa Eloisa Hasse, Profa Júlia Ávila, Profa Kátia Castagno, Profa Luiza da Luz e Profa Maritana Farias que também desenvolveram suas atividades neste curso, pela convivência salutar e agradável neste período;

Aos meus pais Pedro e Helen, irmãos Anaí e Rita e demais amigos, em especial Ronaldo Garcia, pelo incentivo, carinho e compreensão.

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia analítica para o estudo de compostos nitrogenados em derivados de xisto e carvão, baseada na cromatografia líquida preparativa em sílica modificada com HCl, comparando-a a outras técnicas tidas como clássicas, como a extração aquosa ácida e a cromatografia de troca iônica. O processo foi desenvolvido com padrões e aplicado a amostras reais como Óleo de Xisto, Alcatrão de Carvão e Extrato com Fluido Supercrítico, obtendo-se melhor recuperação e seletividade quando comparados com as outras metodologias.

Os compostos nitrogenados foram analisados usando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Entre os compostos identificados em todas as amostras, destacaram-se as quinolinas (alquil e aril derivados) e derivados da acridina, compostos estes altamente mutagênicos e carcinogênicos, mas interessantes matérias primas industriais.

O processo permitiu a separação de compostos leves como pirróis, no caso de óleo de xisto, e compostos complexos como os aza-compostos de cinco anéis aromáticos condensados, no alcatrão de coqueificação.

ABSTRACT

This work reports a development of an analytical methodology to extract and analyse nitrogenated compounds in alternative fossil fuels like shale and coal, based on a preparative liquid chromatography in modified silica gel. This technique was compared to aqueous acid extraction and ionic exchange chromatography.

The proposed process was developed with standard substances and applied to samples like shale oil, coal tar (from gasification and combustion) and Supercritical Fluid Extracts of Coal.

The concentrated material was analysed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Several nitrogenated compounds were identified with high selectivity and better performance compared with the others classical techniques.

Quinolines (alkyl and aryl derivatives) and acridines were identified in all samples. These compounds have significative importance in terms of raw material for industry and represent an environmental risk due to their mutagenic and carcinogenic activity.

The proposed process allowed the separation of light and higher aromatic compounds, like pirrols and aza-poliaromatic compounds, comproving its versatility.

ÍNDICE GERAL

Resumo	iv
Abstract	v
I. Objetivos do Trabalho.....	1
II. Introdução.....	2
II.I Revisão de Literatura.....	5
III.1. O Carvão.....	6
III.2. O Xisto	8
III.3. Alcatrões.....	9
III.3.1. Formação do Alcatrão.....	11
III.3.1.1. Alcatrão de Baixa temperatura.....	13
III.3.1.2. Alcatrão de Alta temperatura.....	13
III.4. Tratamento Térmico de Combustíveis fósseis.....	14
III.4.1. Gaseificação.....	14
III.4.2. Coqueificação - Carbonização a alta temperatura.....	16
III.4.3. Retortagem do Xisto.....	17
III.4.4. Extração em Fluido Supercrítico.....	17
III.5. Nitrogênio Presente em Combustíveis Fósseis.....	19
III.5.1. Origem do Nitrogênio em Combustíveis Sólidos	24
III.5.2. Bases Nitrogenadas Encontradas em Combustíveis Fósseis.....	26
III.5.3. Aplicações das Bases Nitrogenadas.....	29
III.5.4. Toxicidade.....	30

III.5.5. Importância do Estudo de Compostos Nitrogenados em Combustíveis Fósseis.....	33
III.5.6. Métodos para o Isolamento de Compostos Nitrogenados Básicos a Partir de Derivados Líquidos de Combustíveis Fósseis	34
III.5.6.1. Extração Líquido-Líquido.....	34
III.5.6.2. Cromatografia de Troca Iônica.....	35
III.5.6.3. Sílica Modificada com HCl.....	36
III.5.6.4. Sílica com Fase Quimicamente Ligada.....	36
III.5.6.5. Cromatografia de Coordenação.....	37
III.6. Fracionamento dos Derivados Líquidos de Combustíveis.....	37
III.6.1. Processos de Fracionamento.....	38
III.7. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa para o Estudo de Bases Nitrogenadas Presentes em Combustíveis Líquidos.....	40
III.7.1. Aspectos teóricos relacionados à Espectrometria de Massas.....	40
III.7.2. Espectrometria de Massas Aplicada às Bases Nitrogenadas.....	41
III.8. Considerações Sobre Cromatografia de Compostos Nitrogenados Básicos.....	44
III.8.1. Metilaminas.....	45
III.8.2. Aminas alifáticas.....	45
III.8.3. Aminas aromáticas.....	45
III.8.4. Cromatografia de azarenos.....	46
III.9. O Presente Trabalho.....	46
IV. Parte Experimental.....	47
IV.1. Amostras.....	48

IV.1.1. Alcatrões de Carvão.....	48
IV.1.2. Extrato Obtido por Extração com Fluido Supercrítico.....	48
IV.1.3. Óleo de Xisto.....	48
IV.2. Reagentes.....	49
IV.3. Fracionamento das Amostras.....	49
IV.3.1. Descrição do Procedimento.....	50
IV.3.1.1. Cromatografia líquida preparativa.....	50
IV.3.1.2. Extração com Sílica Modificada.....	50
a. Procedimento.....	52
b. Preparo do adsorvente.....	52
IV.3.1.3. Cromatografia de Troca Iônica.....	53
a. Procedimento.....	53
b. Preparação da resina.....	53
IV.3.1.4. Extração Aquosa Ácida.....	54
a. Procedimento.....	54
IV 3.2. Desenvolvimento da Metodologia.....	54
IV.4. Análise das Frações Obtidas no Fracionamento das Resinas.....	56
V. Apresentação dos Resultados.....	58
V.1. Caracterização Inicial das Amostras Estudadas.....	59
V.1.1. Análise Elementar das Amostras.....	59
V.1.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	60
V.2. Fracionamento Cromatográfico das Amostras.....	61
V.2.1. Desenvolvimento de Metodologia.....	61

V.2.2. Análise das Frações.....	68
V.2.2.1. Distribuição em Massa.....	68
V.2.2.1.1. Fracionamento PLC-8.....	68
V.2.2.1.2. Fracionamento das Resinas.....	69
V.2.2.2. Análise Elementar das Frações	71
V.2.2.3. Infravermelho.....	73
V.2.2.4. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa.....	78
VI. Conclusões	85
VII. Bibliografia.....	88
VIII. Produção Científica Gerada.....	95
IX. Proposta para trabalhos Futuros.....	98

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I: Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão	6
TABELA II: Composição Química de Madeira e Combustíveis Derivados	7
TABELA III: Poder Calorífico e Teor de Cinzas de Alguns Combustíveis Fósseis	10
TABELA IV: Frações Típicas do Alcatrão e Principais Componentes	12
TABELA V: Propriedades e Composição de Vários Alcatrões.	13
TABELA VI: Variação no Teor de Nitrogênio com o Aumento do "Rank"	20
TABELA VII: Compostos Nitrogenados em Alcatrão de Alta Temperatura	28
TABELA VIII: Relação de Eluentes e Compostos Isolados no Método SESC	39
TABELA IX: Principais Íons nos Espectros de Compostos Nitrogenados:	43
TABELA X: Sequência de Eluentes e Classe de Compostos Isolados por Cromatografia Líquida Preparativa	50
TABELA XI: Condições para Análise por CG/MS das Frações Básicas	56
TABELA XII: Íons Escolhidos para o Monitoramento via GC/MS/SIM	57
TABELA XIII: Análise Elementar das Amostras Usadas	59
TABELA XIV: Identificação dos Picos Assinalados na FIGURA 15	62
TABELA XV: Condições Cromatográficas para Análise das Frações Obtidas na Extração Ácida e na Cromatografia de Troca Iônica	63
TABELA XVI: Comparação da Recuperação dos Compostos Nitrogenados Básicos Através das Três Metodologias, Aplicadas a uma Mistura Padrão de 200 ppm.	67
TABELA XVII: Comparação da Recuperação dos Compostos Nitrogenados Básicos Através das três Metodologias Propostas Conforme o Número de Anéis.	67
TABELA XVIII: Distribuição em Massa para o Fracionamento PLC-8	68

TABELA XIX: Distribuição em Massa para a Extração de Bases a partir das Resinas, Usando Três Diferentes Métodos de Fracionamento	70
TABELA XX: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 35	81
TABELA XXI: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 36	81
TABELA XXII: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 37	84
TABELA XXIII: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 38	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema de Evolução do Processo de Carbonificação	7
FIGURA 2: Principais Jazidas de Xisto e Carvão na Região Sul do Brasil	9
FIGURA 3: Modelo Estrutural para Macromolécula Orgânica de um Carvão Betuminoso de Alta Volatilidade	11
FIGURA 4: Esquema Geral de um Gaseificador de Leito Fixo	15
FIGURA 5: Esquema do Extrator Supercrítico	19
FIGURA 6: Heterocíclicos Piridínicos	20
FIGURA 7: Estrutura Ressonante da Piridina	21
FIGURA 8: Heterocíclicos Pirrólicos	22
FIGURA 9: Estrutura Ressonante do Pirrol	22
FIGURA 10: Reação Pirogênica de Conversão de Anéis de 5 para anéis de 6 membros	23
FIGURA 11: Síntese de Compostos Piridínicos nos processos de Pirólise	23
FIGURA 12: Reação de Metil Piridinas e Compostos Carbonilados (Aldeídos ou Cetonas)	23
FIGURA 13: Formação de Quinolinas e Isoquinolinas a partir de Alquil Piridinas	24
FIGURA 14: Estrutura da Molécula da Clorofila	26
FIGURA 15: Esquema de Separação pelo Método USBM-API	38
FIGURA 16: Esquema da Fragmentação da Anilina	41
FIGURA 17: Esquema de Fragmentação da Metil-Anilina	41
FIGURA 18: Esquema de Fragmentação de uma Alquil Piridina com um H em Posição γ em Relação ao Nitrogênio	42
FIGURA 19: Esquema de Fragmentação do Pirrol	43

FIGURA 20: Esquema Geral de Fracionamento	51
FIGURA 21: Esquema Usado para o Desenvolvimento da Metodologia Usando Sílica Modificada	55
FIGURA 22: Comparação entre os Espectros de Infravermelho para as Quatro Amostras Estudadas	60
FIGURA 23: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão de Bases Nitrogenadas	61
FIGURA 24: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão Fracionada Segundo o Método PLC-8	62
FIGURA 25: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão Fracionada Segundo o Método Usando Sílica Modificada com HCl	64
FIGURA 26: Cromatograma da Mistura Padrão e das Frações Obtidas por Extração Ácida	65
FIGURA 27: Cromatogramas das Frações Obtidas por Cromatografia de Troca Iônica	66
FIGURA 28: Gráfico Comparativo para a Distribuição em Massa Obtida no Fracionamento PLC-8	69
FIGURA 29: Gráfico Comparativo para a Distribuição em Massa de Bases nos Três Processos de Fracionamento.	71
FIGURA 30: Variação dos Teores de Nitrogênio para as Frações de Cada Amostra Estudada.	72
FIGURA 31: Comparação entre os Espectros de Infravermelho para as Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para as Resinas do Alcatrão Eliane	74
FIGURA 32: Comparação entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para Resinas do Alcatrão Usiminas	75
FIGURA 33: Comparação entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para Resinas do Óleo de Xisto	76

FIGURA 34: Comparação entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para Resinas do Extrato de Fluido Supercrítico	77
FIGURA 35: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Alcatrão Usiminas	79
FIGURA 36: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Alcatrão Eliane	80
FIGURA 37: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Óleo de Xisto	82
FIGURA 38: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Extrato Supercrítico de Carvão	83

I. OBJETIVOS

- [1] Desenvolvimento de metodologia analítica para caracterização de compostos nitrogenados básicos presentes em produtos líquidos derivados de combustíveis fósseis;
- [2] Isolamento de compostos nitrogenados básicos em derivados de combustíveis fósseis;
- [3] Identificação dos principais compostos nitrogenados isolados dos combustíveis estudados;
- [4] Comparação entre as amostras estudadas quanto ao teor (% de compostos básicos) e a qualidade dos compostos nitrogenados encontrados;
- [5] Correlação entre o teor de nitrogenados e o potencial tóxico dos combustíveis estudados;
- [6] Correlação entre o teor e a qualidade de nitrogenados encontrados e a possibilidade de aproveitamento destes como matéria prima para diversas indústrias.

II. INTRODUÇÃO

Por muitos anos o petróleo foi considerado a principal fonte de energia. Após a crise de energia dos anos 70, extensivos estudos investigaram a possibilidade de uso de combustíveis alternativos. Dentre eles, o carvão e o xisto parecem ser os mais promissores, devido a sua fácil conversão a combustíveis líquidos que podem ser usados como substitutos do petróleo.^{1,2} Entretanto, uma grave, e ainda em grande parte, desconhecida dificuldade para o desenvolvimento destes combustíveis alternativos refere-se aos seus efeitos danosos ao homem e ao ambiente. Para uma avaliação completa destes efeitos é necessário analisar a matéria prima, o processo, os efluentes da planta e os produtos finais, com determinação de seus elementos traços e seu conteúdo de compostos orgânicos.³

Ao examinar a distribuição geográfica desses recursos energéticos e seu consumo, a situação se agrava, devido ao fato de que dois terços da disponibilidade do petróleo se concentram no oriente médio, e o gás natural tem suas reservas localizadas 40% na ex-União Soviética e 30% no Oriente Médio.⁴

Na busca da diversificação das fontes de energia e de medidas para racionalizar o seu uso, nos últimos 15 anos algumas tendências internacionais são muito nítidas,⁴ tais como o uso preferencial de combustíveis mais nobres pelos mercados considerados mais nobres.

Assim, os derivados do petróleo e o gás natural deveriam ser destinados ao setor de transportes e as matérias primas, para indústrias químicas. Desta forma o carvão deve ampliar a sua participação nos mercados de geração de eletricidade, calor e vapor.⁴

Ampliam-se as pesquisas e o desenvolvimento tecnológico para converter combustíveis fósseis alternativos em produtos líquidos e gasosos, buscando, ainda, solucionar as questões dos danos ao meio ambiente que seu uso tradicionalmente acarreta.⁴

III. REVISÃO DA LITERATURA

III.1. O CARVÃO

O carvão mineral é a fonte de energia mais abundante da qual dispõe a humanidade⁵. Os dados disponíveis até 1991 indicam que as reservas comprovadas de carvão mineral atenderiam o consumo global de combustíveis fósseis por um prazo maior do que o dobro daquele que considera as reservas combinadas de petróleo e gás natural.⁴

A Tabela I apresenta um quadro com as reservas nacionais de carvão, em milhões de toneladas de acordo com a referência 4 para o ano de 1994.

TABELA I: Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão

estado	milhões de toneladas	%
São Paulo	1,0	0,00
Paraná	86,7	0,27
Santa Catarina	4.288,3	13,24
Rio Grande do Sul	28.025,5	86,49

Fonte: Referência 4

Dentro do cenário internacional o Brasil apresenta uma situação peculiar. Consome 70% da energia primária, não renovável, a partir do petróleo e gás natural, mais da metade proveniente de importações, já que suas reservas próprias não ultrapassam 10 anos.⁴

Mesmo ocupando a posição de maior reserva de energia primária, o carvão mineral brasileiro é produzido em nível modesto. Seu uso restringe-se à região sul, onde ocorrem jazidas carboníferas. O abastecimento da indústria siderúrgica é feito com carvão importado.⁴

O início da pesquisa com carvão é uma questão difícil de responder, mas não estaremos tão longe da verdade se relacionarmos o interesse pelo carvão como um problema científico, ao início do seu uso industrial, isto é, ao início da revolução industrial, por volta de 1780. Entre 1913 e 1963 ocorreu o período clássico da pesquisa do carvão, desenvolvida em dois ramos principais: a petrologia do carvão e a química do carvão. Este período

representou o monopólio do carvão como fonte de calor e energia. Era utilizado na locomoção, navegação e produção de eletricidade.^{6,7}

Entre 1963 e 1981 acompanhou-se a queda da indústria do carvão. A competição com o petróleo e o gás natural, mais baratos, fez com que o carvão fosse abandonado durante este período e a pesquisa do carvão entrou em estado de latência.^{2, 6,7}

O carvão é uma rocha sedimentar, derivada de restos de plantas que se acumularam sob condições que limitaram ou inibiram sua decomposição. As propriedades dos carvões que ocorrem hoje refletem a natureza das plantas originais e as condições que prevaleceram durante e subsequentemente ao período de acumulação.^{5,8,9,10}

O processo de carbonificação evolui através da seguinte seqüência:

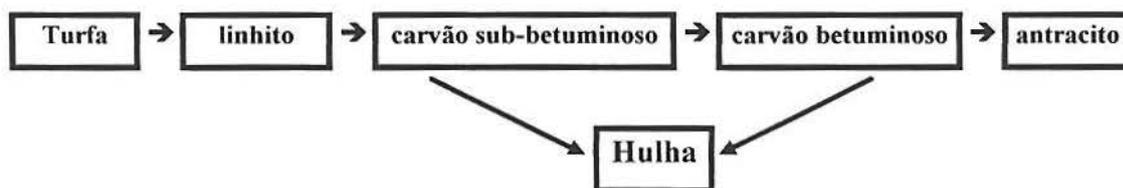


FIGURA 1: Esquema de Evolução do Processo de Carbonificação

O grau de carbonificação ou "rank" aumenta progressivamente dos linhitos, através dos carvões de baixo "rank", para carvões de alto "rank", até os antracitos. O conteúdo de carbono aumenta enquanto o conteúdo de hidrogênio, o conteúdo de oxigênio e a reatividade decrescem através da série.^{2, 5 e 9} A Tabela II apresenta uma comparação entre a composição química de algumas madeiras, turfas e vários carvões, comprovando estas variações a medida em que o grau de evolução da rocha aumenta.

TABELA II: Composição Química de Madeira e Combustíveis Derivados

	%C	%H	%N	%O
Madeira	50,0	6,3	1,0	42,7
Turfa	57,0	5,2	1,0	36,8
Linhito	65,0	4,0	1,0	30,0
Carvão de baixo "rank"	79,0	5,5	1,5	14,0
Carvão de médio "rank"	88,0	5,3	1,7	5,0
Antracito	94,0	2,9	1,2	1,9

Fonte: Referência 4

III.2. O XISTO

Assim como o carvão, também o xisto desperta interesse pelas suas potencialidades há bastante tempo. Já no final do século XVIII, nos Estados Unidos, cerca de 200 instalações extraíam querosene e óleo deste combustível fóssil.¹¹

O xisto representa em torno de 4 a 5% das reservas energéticas do planeta com 460×10^9 toneladas de óleo, das quais 144 milhões provindas de reservas identificadas de xisto tendo um rendimento superior a 100L/ton. As principais reservas ocidentais estão nos Estados Unidos e Brasil.¹²

A reserva brasileira de xisto é avaliada em 800×10^9 barris somente na formação Irati, sendo considerada a segunda reserva mundial.¹³ A formação Irati abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, encontrando-se associada ao carvão.^{11,12,14} A Figura 2 apresenta um mapa com as principais jazidas de xisto e carvão no sul do país.

A palavra xisto, geralmente ligada ao codinome betuminoso ou pirobetuminoso, refere-se a uma rocha estratificada, de natureza sedimentar, consolidada à base de uma matriz argilosa ou calcárea que está impregnada de substâncias orgânicas, dentro de uma percentagem que pode atingir até 30%, com um máximo de 50%, representando o componente energético latente, o querogênio, capaz de gerar óleo e gás.^{14,15}

O querogênio orgânico é um polímero tridimensional, insolúvel em solventes orgânicos convencionais e associado a pequenas quantidades de um material solúvel em benzeno (betume).^{15,16}

Dos xistos espera-se um alto teor de cinzas, sempre mais de 60%, podendo chegar até 90%. Seu poder calorífico é nitidamente inferior ao dos outros combustíveis, conforme mostra a Tabela III.¹⁶

Seu baixo poder calorífico praticamente elimina a possibilidade de uso direto como combustível. A operação de retortagem faz-se necessária a fim de concentrar o material combustível, aumentando o poder calorífico.^{14,15}

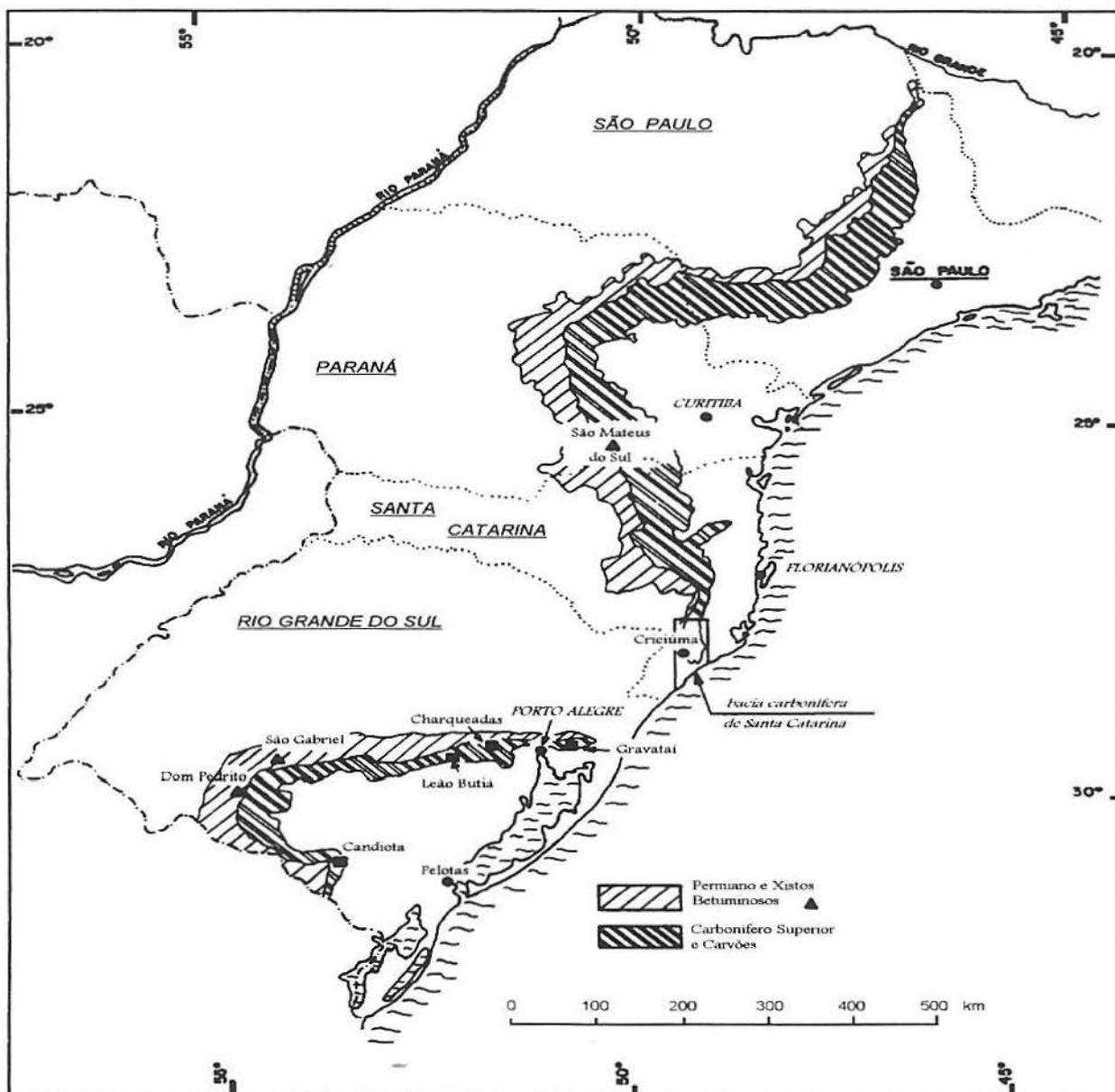


FIGURA 2: Principais Jazidas de Xisto e Carvão na Região Sul do Brasil
 Fonte: Referência 20

III.3. ALCATRÕES

São líquidos ou produtos semi-sólidos obtidos por decomposição térmica de materiais orgânicos naturais.¹⁷ O alcatrão se apresenta como um líquido marron escuro a preto, com odor característico e viscoso. É um sistema coloidal com partículas sólidas de carbono livre envoltas por hidrocarbonetos que

estão adsorvidos agindo como colóide protetor e dando estabilidade ao sistema.^{18, 19}

TABELA III: Poder Calorífico e Teor de Cinzas de Alguns Combustíveis Fósseis

combustível	poder calorífico (cal/g)	cinzas (%)
Petróleo		
Gasolina	11.100	0,0
Querosene	10.900	0,0
Óleo Combustível	10.700	0,0
Carvão		
Santa Catarina	5.600	31,78
Rio Grande do Sul	3.300	51,4
	2.930	56,6
Xistos e turfas		
Maraú	6.180	18,8
	5.700	24,0
	2.850	53,8
Jucu	5.655	15,3
	6.250	11,00
Floriano	6.942	10,2
	5.000	10,00
Irati	1.900-2.100	80,0
Retornado	400-500	94,0
óleo de xisto	10.480	0,0
Vale do Paraíba	3.134	61,0
	2.368	65,1

Fonte: Referência 17

Os constituintes de maneira geral são hidrocarbonetos que incluem parafinas, naftenos e aromáticos. Como substâncias não hidrocarbônicas tem-se um grupo de compostos não bem definidos incluindo certos agregados empíricos chamados de resinas, asfaltenos e asfaltóis. A exata composição e natureza destes não é conhecida, mas são geralmente considerados de alto peso molecular e apresentando estruturas maior número de estruturas aromáticas.²¹

A quantidade e a natureza das resinas, asfaltenos e asfaltóis variará com o método de separação empregado.²¹

Resinas são materiais com peso molecular menor que os asfaltenos contendo átomos de N, O e S em sistemas de anéis aromáticos. São materiais instáveis, e de composição variável.²¹

III.3.1. FORMAÇÃO DO ALCATRÃO:

Os alcatrões são produzidos em quantidades industriais por carbonização a baixa temperatura, a alta temperatura ou gaseificação de materiais fósseis crus como carvão, linhito, turfa, madeira, xisto.^{18,19}

Como já vimos a estrutura molecular de combustíveis fósseis sugere um grande número de anéis condensados. Neste contexto são de importância os grupos de anéis parcialmente saturados e substituídos, estruturas aromáticas que estão fracamente ligadas a estrutura do carvão.^{5,9,10}

A molécula mais simples de carvão pode ser proposta como sendo constituída de vários anéis inter-conectados para dar o esqueleto básico⁸⁻¹⁰, conforme se vê na Figura 3. Tais estruturas degradam quando aquecidas em uma atmosfera inerte, como no processo de carbonização.

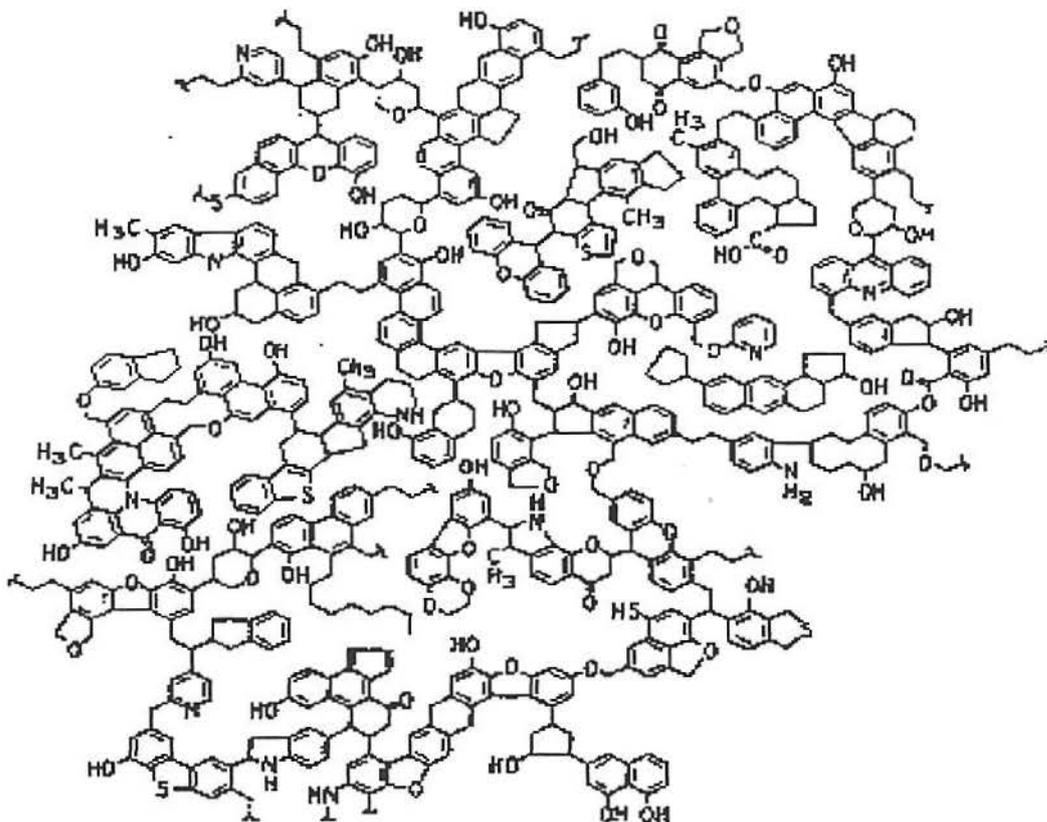


FIGURA 3: Modelo Estrutural para a Macromolécula Orgânica de um Carvão Betuminoso de Alta Volatilidade
Fonte: Referência 5

Quando o carvão é aquecido lentamente a estrutura vai se fragmentando e, a 450 °C, gases simples e produtos primários do alcatrão são formados. A baixas temperaturas (em geral abaixo de 500 °C) os produtos primários contém apreciáveis quantidades de compostos naftênicos e parafínicos, freqüentemente com substituintes alquil e hidroxil.

Com o aumento da temperatura ocorre o craqueamento dos produtos formados, resultando na conversão das estruturas naftênicas em aromáticas e remoção das cadeias laterais. Se a temperatura for suficientemente alta o alcatrão produzido consiste principalmente de hidrocarbonetos aromáticos, compostos polinucleares de alto ponto de ebulição e piche, formado pela polimerização simultânea de materiais insaturados. Os gases tornam-se progressivamente mais ricos em hidrogênio e o carbono é depositado com o aumento da temperatura.^{8,19, 22 e 23}

As propriedades e a composição dos alcatrões dependem não apenas do material de origem como também das condições do tratamento térmico. Alcatrões de baixa temperatura são produzidos durante a carbonização a baixa temperatura ou gaseificação parcial abaixo de 700 °C. Alcatrões de alta temperatura são gerados por aquecimento de 900 a 1300 °C.

As diferenças nas propriedades e composições nos alcatrões de baixa e alta temperatura são especialmente marcantes no caso de alcatrão de carvão.

A Tabela IV apresenta a composição típica de frações do alcatrão de carvão²⁴.

TABELA IV: Frações Típicas do Alcatrão e Principais Componentes

frações	temperatura	componentes
Óleo leve	até 200°C	benzeno, tolueno, xilenos e naftalenos
Óleo médio	200-250 °C	alcatrão ácido(fenol, cresóis, xilenóis ácidos pesados) alcatrão básico(Piridina, quinolinas e bases pesadas) naftaleno
Óleo pesado	250-300 °C	metil-naftaleno, dimetil-naftaleno, acenafteno
Óleo antracênico	300-350 °C	fenantreno, antraceno e carbazol
Piche	maior que 350 °C	substâncias orgânicas de alto peso molecular e alto teor de carbono livre.

Fonte: Referência 24

Na Tabela V encontram-se algumas propriedades de alcatrões provenientes de diferentes combustíveis fósseis e obtidos por diferentes processos térmicos.^{24,25}

TABELA V: Propriedades e Composição de Vários Alcatrões

	alcatrão de carvão		alcatrão de Xisto	alcatrão de turfa	alcatrão de madeira
	coqueificação	gaseificação			
Densidade a 20°C (g/cm ³)	1,14 - 1,25	1,05 - 1,14	0,90 - 0,97	0,94 - 0,98	1,08 - 1,20
carbono(%)	90 - 93	84 - 86	78 - 86	78 - 82	60 - 65
hidrogênio(%)	5 - 6	6 - 8	9 - 12	8 - 10	6 - 8
naftaleno(%)	5 - 15	2 - 4	-----	0 - 1	0 - 0,5
fenóis(%)	0,5 - 5	15 - 25	1 - 30	5 - 25	20 - 40
bases(%)	0,2 - 2	0,5 - 4	0,2 - 9	10 - 30	traços - 0,5
cinzas(800°C)(%)	<0,5	<1,5	-----	<0,2	<0,2
parafinas sólidas(%)	0 - traços	0 - 5	0,5 - 12	4 - 10	10 - 18

Fonte: Referência 25

III.3.1.1. ALCATRÃO DE BAIXA TEMPERATURA

Alcatrões de baixa temperatura contêm fenóis, hidrocarbonetos aromáticos hidrogenados, hidrocarbonetos alifáticos e olefinas como seus principais componentes. Estes componentes são gerados por duas fontes: uma parte é formada por componentes extraíveis dos combustíveis fósseis, os quais consistem de hidrocarbonetos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre; outra parte origina-se dos componentes insolúveis por craqueamento das ligações alifáticas C-C, C-O, C-N e C-S.^{22,24,25}

III.3.1 2. ALCATRÃO DE ALTA TEMPERATURA

Alcatrões de alta temperatura geram aromáticos estáveis, compostos que são característicos deste tipo de alcatrão.²²⁻²⁵

Estes compostos originam-se mediante o seguinte esquema de reações: (1) ,parafinas são craqueadas piroliticamente e desidrogenadas

resultando olefinas; (2) olefinas são convertidas primeiro a hidroaromáticos e finalmente a aromáticos. (3) alquil fenóis são também dealquilados, e reduzidos a hidrocarbonetos aromáticos.²²⁻²⁷

III.4. TRATAMENTO TÉRMICOS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

III.4.1. GASEIFICAÇÃO

A gaseificação do carvão foi, até a década de 30, uma indústria importante em muitos países. Nos países em desenvolvimento, ainda há vários tipos de gaseificadores em operação.^{17-19,22}

Estes são equipamentos, em sua maioria, de pequeno porte e operando a pressão próxima da pressão atmosférica, gerando gases para o uso doméstico, processamento de metais, fornos de secagem e sínteses químicas diversas.^{18,19,22,28}

As unidades de gaseificação de carvão mais importantes em operação fazem parte do processo SASOL na África do Sul, produzindo diversos derivados carboquímicos.²⁸

A gaseificação e a liquefação são os dois principais processos de adição de hidrogênio ao carvão estando as rotas de liquefação e gaseificação inter relacionadas.^{18,19,22,28}

A gaseificação é um processo que transforma completamente as substâncias orgânicas de um combustível, por intermédio de agentes tais como calor, vapor d'água, hidrogênio e oxigênio, obtendo-se como produto final uma mistura de gases de determinada composição.^{22,28,29}

Os gaseificadores de leito fixo recebem esta denominação porque a camada de carvão, que está sendo convertida, se mantém com espessura mais ou menos constante. O deslocamento do carvão e dos resíduos (cinzas) ocorre em contra corrente em relação aos agentes e produtos de gaseificação, elevando substancialmente o rendimento térmico.²⁹

No leito de carvão pode-se distinguir várias zonas conforme pode ser observado na Figura 4.

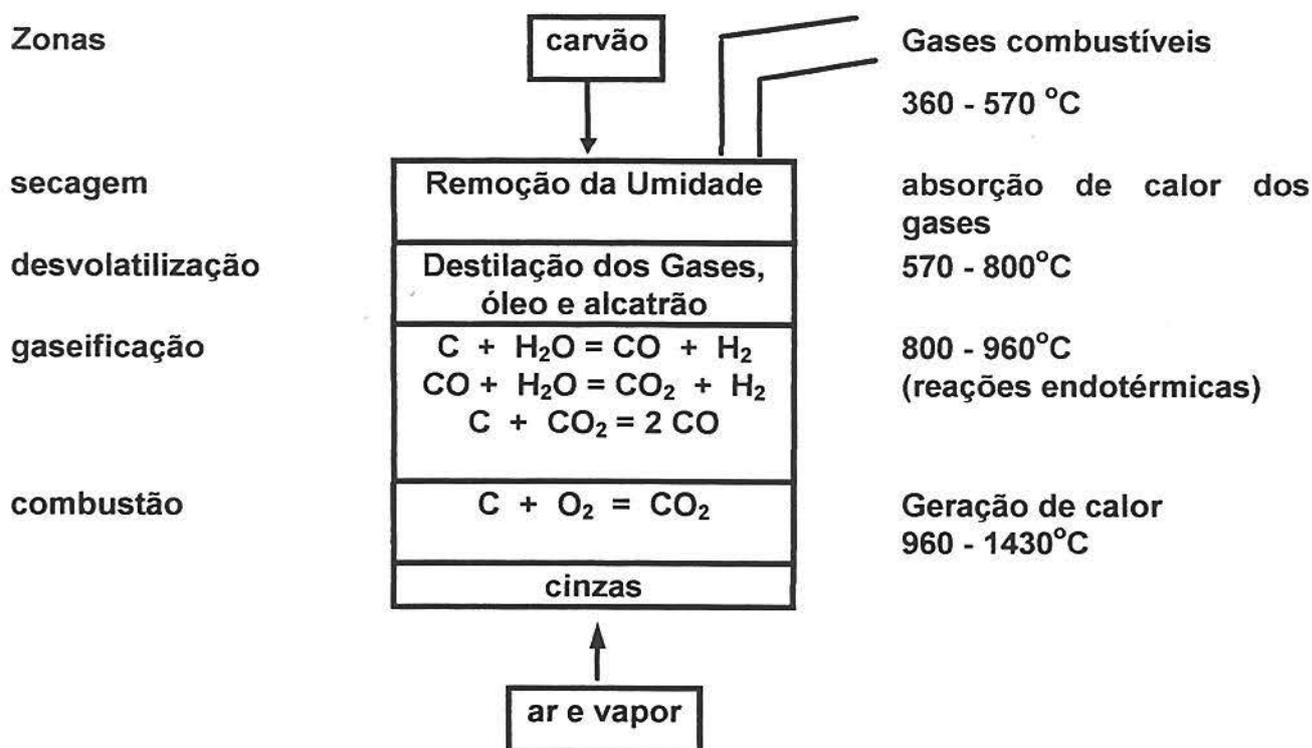


FIGURA 4: Esquema Geral de um Gaseificador de Leito Fixo

Na zona de desvolatilização e pirólise são removidas as matérias voláteis do carvão constituídas de hidrogênio, metano, óleos leves, alcatrão, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros compostos voláteis menos significantes.^{29,30}

Os gases, óleos e alcatrão destilam quando o carvão está suficientemente aquecido. O carvão tem certos gases ocluídos, tais como CO₂ e metano, sendo estes os primeiros compostos a serem desprendidos.^{29,30}

Acima da temperatura de 210°C ocorre certo grau de condensação interna das moléculas constituintes da substância carbonosa do carvão, verificando-se também desprendimento de CO₂ e vapor d'água. A extensão destas reações aumenta com o decréscimo do "rank".^{29,30}

Na faixa de temperatura de 210 a 480°C, os compostos orgânicos de enxofre se decompõem em sulfeto de hidrogênio e outros compostos.^{29,30}

A decomposição dos compostos de nitrogênio começa com o desprendimento de nitrogênio e amônia. Nesta faixa, inicia-se a decomposição das substâncias básicas do carvão, resultando no desprendimento de metano e

olefinas de peso molecular mais alto. A maior parte do oxigênio combinado é também liberada e se incorpora aos gases desprendidos na forma de água e óxido de carbono.^{29,30}

III.4.2. COQUEIFICAÇÃO - CARBONIZAÇÃO A ALTA TEMPERATURA

É o processo de destilação destrutiva de substâncias orgânicas na ausência de ar, para produção de carbono mais ou menos puro, gerando ao mesmo tempo produtos líquidos e gasosos.²⁷

Carvões de alto "rank" produzem coque como resíduo sólido. Este coque é utilizado como combustível e como agente redutor em metalurgia, principalmente na indústria do ferro e aço.^{17,27,30}

Durante o aquecimento o carvão sofre modificações dando início à liberação de gás e vapores condensáveis produzindo um resíduo sólido composto, principalmente, de carbono. Na temperatura de 350 a 500°C, dependendo do "rank", os carvões coqueificáveis amolecem e seu material se torna plástico, coalesce dentro de uma massa que incha e contrai formando um sólido poroso e mecanicamente resistente. Neste processo podem se distinguir duas zonas: a primeira onde o material está plástico, e a segunda, a uma temperatura mais alta, onde o material solidifica e se contrai.¹⁷

Enquanto a fase plástica se desenvolve ocorre quebra nas moléculas constituintes do carvão junto às ligações éter e ligações simples que unem grupos aromáticos vizinhos, o que conduz a formação de produtos de decomposição. A fração de peso molecular mais baixo pode gerar um material volátil, composto de hidrogênio, outros hidrocarbonetos, e misturas altamente complexas, chamadas de alcatrões de carvão.¹⁷⁻¹⁹

A fração de maior peso molecular permanece e forma o semi-coque na solidificação, onde os grupos aromáticos unem-se por reações via radical livre. O semi-coque com propriedades visco-elásticas acima de 700 °C transforma-se em coque, um sólido rígido acima de 1000 °C. Este processo é acompanhado de liberação de hidrogênio.¹⁷⁻¹⁹

III.4.3. RETORTAGEM DO XISTO:

A operação de retortagem se faz necessária a fim de concentrar o material combustível disperso na matriz argilosa do xisto. Isto envolve um tratamento térmico (a uma Temperatura $\cong 500$ °C). Os processos são numerosos, geralmente em contra corrente, os sólidos descendo por gravidade e os gases reciclados entrando pela base ou pelo meio do forno.¹⁵

A planta piloto mundial mais avançada no ocidente é a da PETROSIX- PETROBRÁS, que trabalha com xisto da formação Irati.^{11,20}

Neste processo, depois de minerado a céu aberto, o xisto é britado até um tamanho entre 6 e 70 mm. A rocha é colocada na retorta onde sofre o processo de pirólise a uma temperatura de 500°C, fazendo com que ocorra a liberação da matéria orgânica nela contida sob a forma de óleo e gás.^{11,20}

Como o processo de retortagem é uma operação de pirólise, o óleo de xisto resultante tem uma composição química completamente diferente daquela do material que lhe deu origem (o querogênio) e é muito dependente da temperatura de pirólise.^{11,20}

A produção de óleo a partir do querogênio ocorre em dois estágios: uma decomposição primária, na qual o querogênio insolúvel se converte em um sólido solúvel ou semi-sólido, chamado betume, que já não apresenta a mesma composição do querogênio e é instável, e uma segunda decomposição na qual este produto intermediário é convertido a óleos mais leves, de maior estabilidade e mais alta saturação.^{15,16}

Uma grande variedade de compostos são produzidos. Os óleos de xisto são na verdade misturas de diversas substâncias químicas bastante complexas.^{15,16}

III.4.4. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO:

Quando uma substância está sujeita a pressões e temperaturas acima de seu ponto crítico, um gás altamente comprimido, conhecido como fluido supercrítico se forma. Este fluido apresenta propriedades intermediárias entre líquidos e gases comuns.^{31,32}

A combinação das propriedades de transferência de massa, como um gás, e suas características de solvatação, como um líquido, tem justificado a aplicação de fluidos supercríticos, como fase móvel em cromatografia de fluido supercrítico.^{31,32} e seu uso em extrações para escala analítica. Dentre os diversos materiais sujeitos a extração com fluido supercrítico pode-se citar o carvão.³³

A força solvente do fluido supercrítico apenas aproxima-se daquela dos solventes líquidos, sendo a solubilidade dos compostos orgânicos freqüentemente maior nos solventes líquidos, porém várias outras características da extração com fluido supercrítico justificam o uso desta técnica.^{32,34,35}

As extrações com fluido supercrítico são muito rápidas pois apresentam, boa transferência de massa em função da baixa densidade e alta difusibilidade que este apresenta. Extrações quantitativas são completadas entre 10 a 60 minutos, enquanto extrações líquido-líquido podem levar de horas a dias.^{31,32}

A força solvente pode ser facilmente controlada. O poder solvente de um líquido é essencialmente constante durante as condições de extração, já o poder solvente de um fluido supercrítico depende da pressão e da temperatura usadas na extração. A extração a baixas pressões favorecerá os compostos menos polares e extrações a altas pressões favorecerá os mais polares e de maior massa molecular. Isto permite que a extração seja otimizada para cada classe particular de compostos, pela simples troca de pressão (em menor grau, temperatura) durante a extração.^{31,32,35}

Como muitos fluidos supercríticos são gases a temperatura ambiente torna-se fácil sua eliminação durante a concentração dos analitos por simples redução da pressão, evitando ainda a perda dos compostos mais voláteis.^{31,32,35}

O fluido supercrítico pode apresentar vantagens adicionais como ser relativamente inerte, puro e barato. A geração de resíduos líquidos a exposição do pessoal do laboratório a solventes tóxicos pode ser minimizada.^{31,32,35}

A extração com fluido supercrítico é relativamente simples, conforme mostra a Figura 5.

Uma bomba é usada para suprir, a uma pressão conhecida, o fluido de extração para o vaso de extração que está localizado dentro de um vaso aquecedor que mantém a temperatura acima da temperatura crítica do fluido usado.

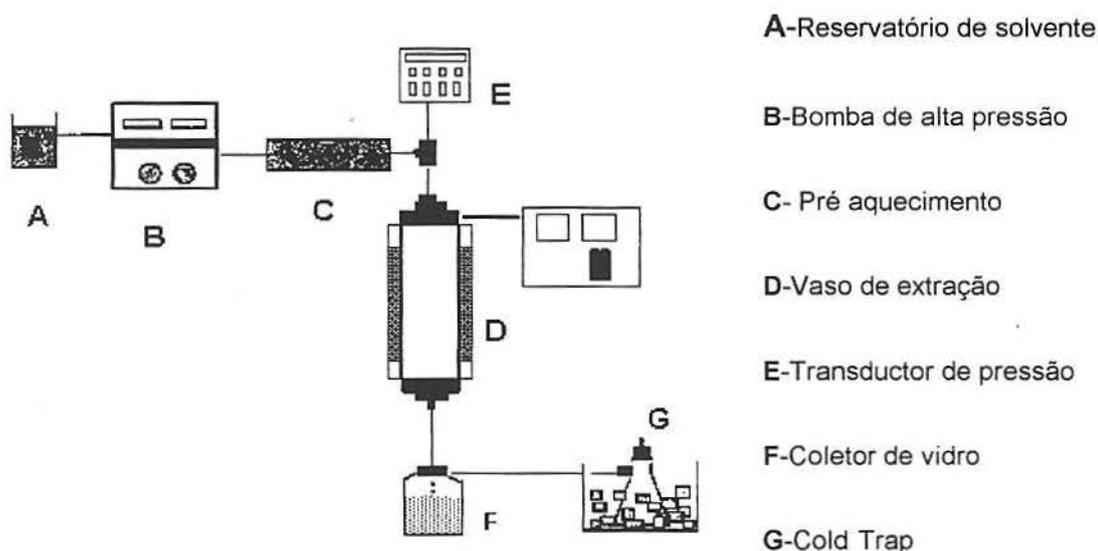


FIGURA 5: Esquema do Extrator Supercrítico

Fonte : Referência 36

Durante a extração os analitos solúveis são extraídos da amostra para o fluido supercrítico e empurrados através de um restritor de fluxo para dentro de um depósito de coleta a pressão ambiente e resfriado para evitar perdas de solvente.^{35,37,38}

Para extrações de carvões por este processo o tolueno é o solvente mais comumente usado. O solvente (fluido supercrítico) deve ser um bom doador de hidrogênio a fim de estabilizar os radicais livres formados e conseqüentemente reduzir as reações indesejáveis de repolimerização.^{34,36}

Álcoois supercríticos tem sido usados para este propósito pois comportam-se como doadores de hidrogênio e podem atacar a estrutura do carvão resultando em níveis de conversão maiores quando comparados aos hidrocarbonetos sob equivalentes condições.³⁶

III.5. NITROGÊNIO PRESENTE EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

O nitrogênio é um componente universal nos combustíveis fósseis estando principalmente associado à porção orgânica. Seus níveis estão

comumente abaixo de 0,5% no petróleo cru e entre 1 a 2% nos óleos de xisto e carvão.²²

A Tabela VI apresenta a variação do teor de nitrogênio com o aumento do "rank", medido em alguns combustíveis, em base livre de cinzas e umidade.

TABELA VI: Variação no Teor de Nitrogênio com o Aumento do "Rank"

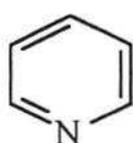
combustível	%N
turfa	0, 7-3, 4
linhito	0, 4-2, 5
carvão betuminoso	0, 6-2, 8
antracito	0, 2-1, 5

Fonte: Referência 23

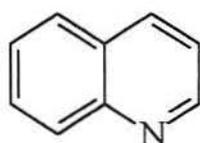
A maneira pela qual o nitrogênio se apresenta nos combustíveis fósseis sólidos, assim como no petróleo,²³ é fundamentalmente em anéis pirrólicos e piridínicos, predominando o nitrogênio pirrólico.^{5,9}

Tais ligações são bastante resistentes a fissão. Quando o "rank" do carvão aumenta, aumenta também a quantidade de compostos nitrogenados não básicos. Nos tratamentos térmicos ou químicos de combustíveis de alto "rank", ocorrem reações que resultam na formação de compostos heterocíclicos de peso molecular mais baixo.^{18,19,22,27} A aromaticidade e a basicidade destes heterocíclicos aumentam com a severidade do tratamento.

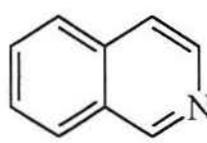
A divisão dos nitrogenados em dois grupos diferentes - os que contém anéis de seis átomos e os que contém anéis de cinco átomos - não é simplesmente uma questão de número de átomos no anel, mas estruturas eletrônicas diferentes nos dois tipos de anel. Como exemplo de anéis heterocíclicos de seis átomos pode-se considerar a piridina e seus derivados (Figura 6).



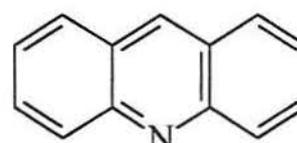
Piridina



Quinolina



Isoquinolina



Acridina

FIGURA 6: Heterocíclicos Piridínicos

Examinando os seis orbitais atômicos que formaram o sistema π da piridina, verifica-se que são análogos ao benzeno. Uma outra característica da piridina é a existência de um par isolado de elétrons no átomo de nitrogênio, em um orbital de hidridização aproximadamente sp^2 , situado no plano do anel. Não existe átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio.

Os seis orbitais π moleculares da piridina dividem-se em três orbitais antiligantes (vazios) e três orbitais ligantes (completos). Tais orbitais são bastante semelhantes aos do benzeno, embora estejam algo distorcido pela eletronegatividade do átomo de nitrogênio. O composto é aromático.³⁹⁻⁴¹

O par de elétrons no orbital sp^2 não pertence ao sistema π mas ao sistema σ . Quando a piridina é protonada para formar o íon piridínio, o próton liga-se a este par de elétrons:

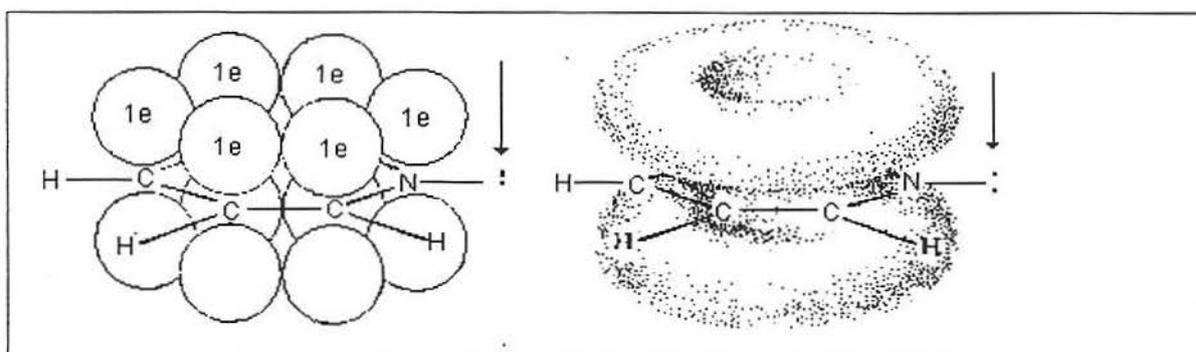


FIGURA 7: Estrutura Ressonante da Piridina

A piridina é comparável à anilina em basicidade e é 100.000 vezes mais fraca do que as aminas alifáticas.⁴⁰

Ainda dentro deste grupo, pode-se citar compostos como quinolina e isoquinolina. Tanto a quinolina como a isoquinolina ocorrem no alcatrão de carvão, do qual a quinolina foi isolada em 1834. A isoquinolina foi descoberta em 1885 como uma impureza da quinolina bruta em alcatrão de carvão.³⁹⁻⁴¹

O anel nitrogenado destes compostos tem propriedades químicas semelhantes às da piridina. O anel carbo-cíclico tem propriedades semelhantes às do benzeno.³⁹⁻⁴¹

Os anéis nitrogenados de cinco membros formam um grupo mais comum do que o dos compostos com anéis de seis membros. Pode-se

considerar o pirrol como um exemplo típico. O pirrol tem uma única fórmula de Kekulé e inúmeras fórmulas carregadas que contribuem para o aumento de estabilidade do sistema.³⁹⁻⁴¹

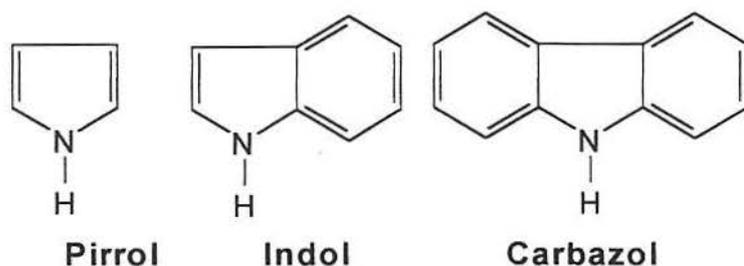


FIGURA 8: Heterocíclicos Pirrólicos

O pirrol ao contrário da piridina, tem um hidrogênio ligado ao nitrogênio. O par de elétrons isolado do nitrogênio está em um orbital p e, portanto, faz parte do sistema π . Existem portanto, cinco orbitais contendo seis elétrons, e tem-se, um sistema aromático.³⁹⁻⁴¹

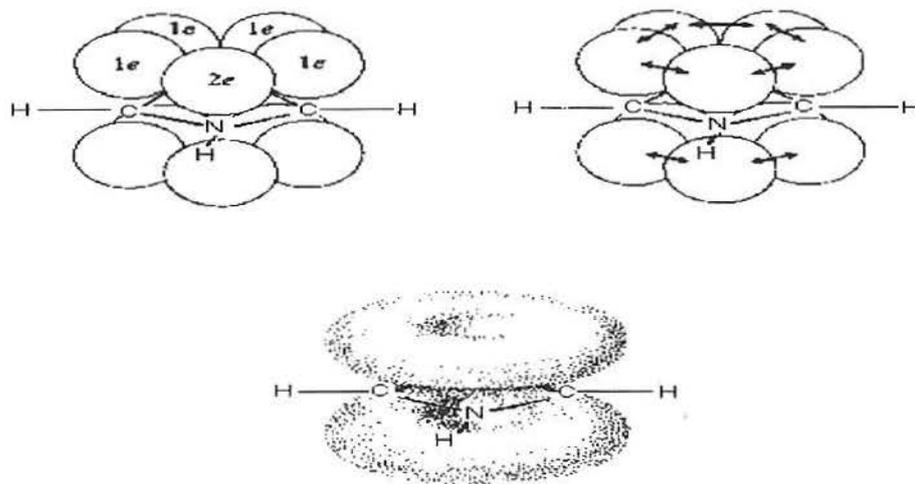


FIGURA 9: Estrutura Ressonante do Pirrol

O pirrol pode ser protonado por ácidos minerais diluídos para dar um cátion reativo, que não é mais aromático, e que se polimeriza facilmente. O pirrol, entretanto, não é protonado tão facilmente quanto as outras aminas alifáticas e aromáticas. O composto é quase neutro em virtude da deslocalização do par de elétrons.³⁹⁻⁴¹

Outro representante deste grupo de compostos é o indol que possui um anel benzênico fundido nas posições α e β a uma unidade de pirrol. Assim

como no pirrol, o par de elétrons livres do nitrogênio participa do sistema π aromático.³⁹⁻⁴¹

Durante a pirólise os carboidratos dão origem ao furano, e é provável que a reação deste com a amônia, que é também liberada durante a pirólise, produza compostos pirrólicos.⁴²

Uma das reações pirogênicas características dos pirróis α substituídos é o aumento do anel de 5 membros para o de 6 membros:

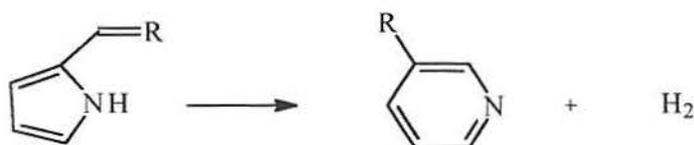


FIGURA 10: Reação Pirogênica de Conversão de Anéis de 5 Membros para Anéis de 6 Membros

A síntese de compostos piridínicos envolve a condensação de aldeídos e/ou cetonas presentes na matéria orgânica dos combustíveis fósseis com a amônia liberada durante a pirólise. Isto resulta na dihidropiridina, a qual é facilmente oxidada à piridina:⁴²

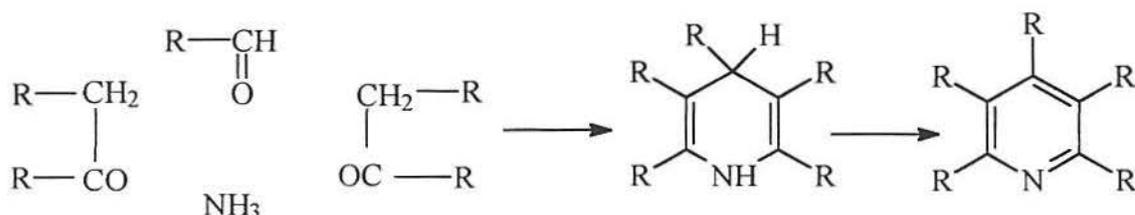


FIGURA 11: Síntese de Compostos Piridínicos nos Processos de Pirólise

As piridinas que apresentam grupos metílicos em posição α e γ mostram uma excepcional reatividade e condensam rapidamente com aldeídos. Assim piridinas de alto ponto de ebulição são produzidas a partir de compostos de baixo ponto de ebulição.⁴²

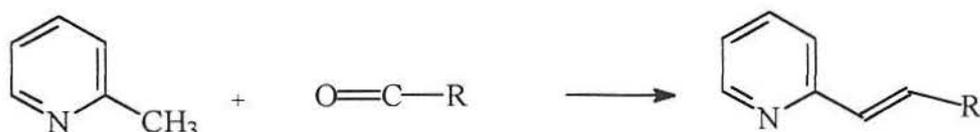


FIGURA 12: Reação de Metil Piridinas e Compostos Carbonilados (Aldeídos ou Cetonas)

Se a posição adjacente a uma longa cadeia substituinte está vaga, quinolinas e isoquinolinas podem ser formadas por fechamento do anel. Por exemplo, a α picolina pode condensar com a acroleína e formar quinolina, enquanto a γ picolina produziria a isoquinolina:

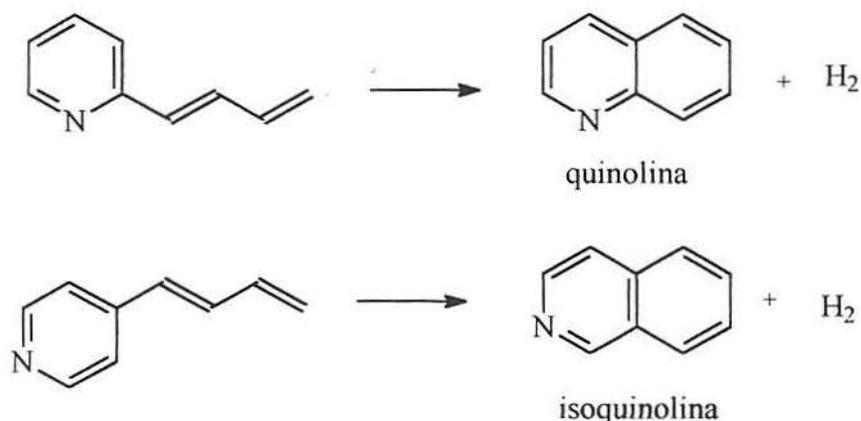


FIGURA 13: Formação de Quinolinas e Isoquinolinas a partir de Alquil Piridinas

III.5.1. ORIGEM DO NITROGÊNIO EM COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

É geralmente aceito que o nitrogênio presente no carvão seja oriundo das proteínas de plantas ou animais que foram depositados e soterrados em eras primitivas da terra.^{16,43} O carvão possui de 10 a 30 vezes mais nitrogênio do que a madeira, o que nos leva a buscar outras fontes e considerar que este nitrogênio possa ser convertido em formas inertes, o que permite a sua acumulação.^{16,43}

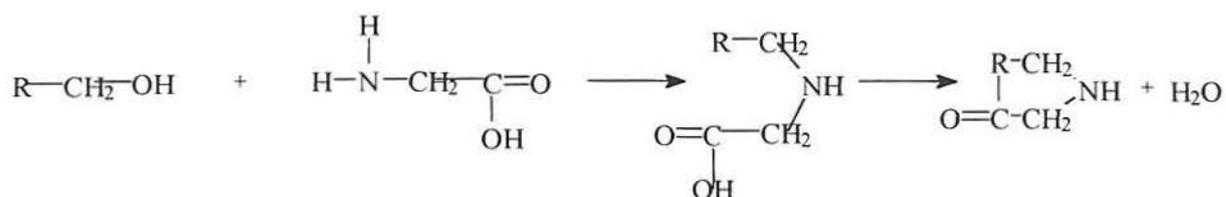
As proteínas das plantas, contendo de 15 - 19% de nitrogênio, são facilmente atacadas por enzimas e convertidas em aminoácidos, que podem, por sua solubilidade, ser lixiviados parcialmente ou atacados por bactérias e convertidos em amônia, nitrogênio elementar ou compostos nitrogenados mais simples. Entretanto parte destes aminoácidos podem reagir com grupos carboxil, aldeído, hidroxil, metoxil e outros compostos como açúcares ou lignina, formando complexos de alta estabilidade, conforme mostram as reações 1 e 2.²³

Tais reações podem conduzir à formação de produtos de condensação complexos, com alto peso molecular e propriedades coloidais (melanoidinas) ou a compostos heterocíclicos, como mostra a **reação 2**.^{23,43}

reação 1



reação 2



Animais remanescentes misturados a grandes quantidades de matéria vegetal depositada, podem fornecer proteínas, e isto oferece uma explicação para a grande variação no conteúdo de nitrogênio em amostras de carvão tomadas de posições adjacentes em um mesmo leito.

Outra possível fonte de nitrogênio são os alcalóides das plantas. Estes compostos contém seu nitrogênio em uma estrutura cíclica e são suficientemente estáveis para passar através do processo de carbonificação sem perdas apreciáveis de nitrogênio.^{16,23,43} A clorofila é um complexo derivado do pirrol e é, conseqüentemente, outra substância que pode adicionar heterocíclicos contendo nitrogênio ao carvão. Substâncias deste tipo também são capazes de resistir à decomposição durante o processo de carbonificação. A Figura 14 apresenta a estrutura da molécula da clorofila.

Proteínas resistentes tais como a quitina (presente na carapaça de certas bactérias, micélios de fungos, crustáceos e insetos) também pode adicionar seu nitrogênio ao carvão.

Deve-se levar em consideração como possível fonte de enriquecimento de nitrogênio, a síntese microbiana de compostos nitrogenados.^{16,23,43}

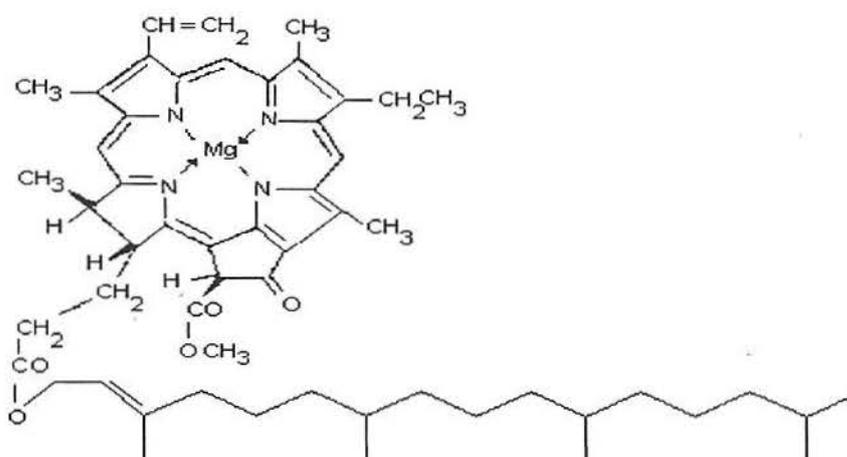


FIGURA 14: Estrutura da Molécula da Clorofila

De maneira geral os tipos de compostos orgânicos contendo nitrogênio que resistem à decomposição devem ter o N em ligações heterocíclicas ou em moléculas complexas onde o átomo de nitrogênio está protegido pela alta complexidade da molécula.^{16,23,43}

III.5.2. BASES NITROGENADAS ENCONTRADAS EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS:

As bases nitrogenadas do alcatrão de carvão podem ser relacionadas diretamente com as bases pirídnicas. Sob este nome estão normalmente incluídas as piridinas e seus alquil-homólogos e quinolinas que são benzo-derivados das piridinas. Também as anilinas e a série de homólogos do pirrol são classificados nesta categoria de bases do alcatrão.^{23,44}

Em uma visão mais limitada pode-se usar *bases pirídnicas* como sinônimo de *bases do alcatrão* principalmente por que em geral as piridinas se encontram em maior abundância em relação às demais.

A total identificação das bases nitrogenadas é bastante dificultada pela existência de inúmeros isômeros, sendo necessário, o conhecimento da exata localização do átomo de nitrogênio, do número de anéis aromáticos condensados, do arranjo espacial dos anéis aromáticos, da localização e identificação dos substituintes.

As possibilidades de arranjo dos anéis para uma benzoquinolina não substituída são oito, já para uma estrutura tetra-aromática existem 29 possibilidades. Considerando os alquil-substituintes, ocorrerá um drástico aumento de possibilidades, por exemplo, existem 68 metil-benzoquinolinas e 319 mono-metil-tetra-aromáticos.⁴⁵

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de identificar e quantificar as bases nitrogenadas em produtos de liquefação de combustíveis fósseis.

Burchill e colaboradores⁴⁶ identificaram compostos nitrogenados básicos em produtos de liquefação do carvão por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). O nitrogênio básico foi determinado por titulação potenciométrica e a fração básica foi isolada por extração ácida. Usaram derivatização seletiva para distinguir entre as possibilidades isoméricas.

Em outro trabalho dos mesmos autores⁴⁷, fez-se uma separação de classes de compostos em alcatrão de carvão usando cromatografia líquida com sílica porosa contendo grupos orto-fenantrolina ligados. Foram isolados os nitrogenados neutros e básicos, analisando as frações por cromatografia gasosa com detector de chama alcalina, seletivo para nitrogênio, espectrometria de massas e análise elementar.

Estes mesmos autores estudaram a possibilidade de identificar os nitrogenados diretamente, sem extração, usando detector seletivo para nitrogênio.⁴⁸⁻⁵⁰ Utilizaram medidas de ponto de ebulição para diferenciar as possibilidades isoméricas. Os componentes em menor concentração não foram identificados devido à interferência dos hidrocarbonetos poliaromáticos.

Afonso J.C. e colaboradores⁵¹ estudaram a hidrodesnitrogenação dos compostos nitrogenados no xisto de Irati, isolando compostos a partir da fração polar oriunda do fracionamento do óleo por extração ácido-base, analisando os compostos por GC/MS, encontrando piridinas, quinolinas, acridinas, indóis e carbazóis.

Costa Neto⁵² aplicou também a extração ácida com fracionamento por arraste de vapor e GC/MS para determinar as bases nitrogenadas voláteis de frações do alcatrão de xisto de Irati, oriundo do processo PETROSIX.

Chan e colaboradores⁵³ desenvolveram um procedimento simples de duas etapas para o isolamento de traços de compostos nitrogenados de óleo de xisto após o hidrotreatamento. Combinaram uma coluna com alumina neutra e HPLC com fase ligada. Os compostos foram analisados por GC/MS.

Shue e Yen⁵⁴ usaram cromatografia de coordenação com FeCl₃, concentrando compostos oxigenados e nitrogenados. Os compostos nitrogenados não básicos foram convertidos em básicos por redução com hidreto de alumínio. Os compostos foram analisados por GC/MS.

Mckay e colaboradores⁵⁵ trabalharam em frações de petróleo de alto ponto de ebulição, e identificaram quatro tipos de compostos nitrogenados: azarenos, diazo-compostos, carbazóis e amidas. As frações básicas foram preparadas através de colunas com Amberlyst A-15, Cellex P e alumina ácida, e, posteriormente, caracterizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de Infravermelho, Fluorescência e Massas, comparando os resultados com os obtidos por titulação potenciométrica e nitrogênio total.

Kershaw³³ descreveu a composição das bases nitrogenadas em uma fração básica de extratos de fluido supercrítico a partir de carvão, baseando-se na combinação de métodos espectroscópicos de Ressonância Magnética Nuclear, Análise Elementar e GC/MS. A Tabela VII apresenta os compostos nitrogenados isolados de um alcatrão de alta temperatura, conforme a referência 22.

TABELA VII: Compostos Nitrogenados em Alcatrão de Alta Temperatura

composto	PE*	composto	PE*	composto	PE
pirrol	131	2,4,6 trimetil piridina	171	8-metil quinolina	248
piridina	115	2-metil indol	271	1-metil isoquinolina	255
anilina	184	3-metil indol	265	3-metil isoquinolina	252
2-metil piridina	129	4-metil indol	267	1-naftilamina	301
3-metil piridina	143	5-metil indol	267	2-naftilamina	306
4-metil piridina	145	7-metil indol	266	1,3-dimetil isoquinolina	262
o-toluidina	200	quinolina	238	2,8-dimetil quinolina	255
2,3dimetil piridina	164	isoquinolina	242	carbazol	352
2,4dimetil piridina	157	2-metil quinolina	247	acridina	346
2,5dimetil piridina	163	3-metil quinolina	260	fenantridina	349
2,6dimetil piridina	143	4-metil quinolina	264	2-metil carbazol	363
3,4dimetil piridina	164	5-metil quinolina	263	benzocarbazol	450.
indol	253	7-metil quinolina	258		

Fonte: referência 22

*PE- Ponto de Ebulição em °C

III.5.3. APLICAÇÕES DAS BASES NITROGENADAS:

Uma das primeiras aplicações comerciais das bases piridínicas foi na purificação do antraceno. As bases piridínicas apresentam excelentes propriedades solventes para a maioria dos compostos orgânicos, porém seu uso é limitado devido ao seu odor e dificuldade de se conhecer o teor de água o que influi diretamente no poder solvente.^{19,22}

Na indústria farmacêutica as bases piridínicas encontram grande aplicação como matérias primas, como exemplos pode-se citar:

Sulfapiridina: Antibacteriano usado no tratamento de infecções por estafilococos, estreptococos, gonococos e etc.⁵⁶

Salazossulfapiridina: usado como antibacteriano e em colites ulcerativas e diverticulites. No intestino libera ácido p-amino salicílico e sulfapiridina

Ácido nicotínico e nicotinamida: usados para o enriquecimento dos alimentos, podem ser produzidos a partir de β picolinas, já as γ picolinas, pelo mesmo processo, produzem o ácido isonicotínico que se utiliza sob forma de hidrazida, no tratamento da tuberculose.³⁹

Sal sódico do ácido 5-iodo-2-piridino-N-acético: usado como contraste para raios X em urologia.²²

A hidrogenação das piridinas produz a hexahidropiridina ou piperidina. Este composto é uma base forte a partir da qual se produz um acelerador para borracha: piperidina-pentametileno-ditiocarbamato.

As quinolinas tem sido estudadas farmacologicamente pela semelhança ao quinino, destacando-se seus usos como antimaláricos.⁵⁶

Diversos derivados da Acridina tem ação antibacteriana e antifúngica, alguns como a metacrina são tóxicos e seu uso como antimalárico está sendo abandonado, contudo, é muito usada em algumas infecções por tênias e na giardíase. Também apresenta ação anticonvulsivante e antineoplásica.^{19,22,56}

Um dos principais usos do Carbazol está na preparação de corantes (hidron blue). Também derivados alquilcetonas carbazol podem ter

aplicação como isolante elétrico, ceras, produtos para polimento e adição em óleos lubrificantes, é utilizado ainda na produção de resinas.^{19,22}

Alguns exemplos de medicamentos derivados da quinolina, podem ser citados, como a: Mefloquina e a Primaquina, usados no tratamento e profilaxia da malária e a Cloraquina, usada como anti trematódio e antiprotozoário.⁵⁶

As bases de peso molecular mais alto são importantes anticorrosivos.^{19,22} Destacam-se os estudos na utilização deste compostos na produção de polímeros condutores.⁵⁷

III.5.4. TOXICIDADE

A toxicidade aguda do alcatrão é baixa, mas doses elevadas de hidrocarbonetos poliaromáticos e sistemas heterocíclicos relativos resultam em necrose da glândula adrenal.⁹ O alcatrão e suas frações podem causar irritações dos olhos e da pele por exposição direta ou indireta. A extensão da irritação depende da origem do alcatrão, do tempo de exposição e do envolvimento da luz.²⁴

O contato com a pele humana desprotegida pode causar dermatites, inflamação das glândulas sebáceas (foliculites) e acne. Vários anos de exposição pode conduzir a melanoses, manchas e verrugas.^{18,24,44}

Certos constituintes são ativados pela luz UV resultando em uma intensa reação irritante sobre a pele (fototoxicidade) e dermatites de contato. Isto pode ocorrer também com os compostos mais voláteis.^{18,24,44}

Dentre os componentes mais potentes podemos destacar os hidrocarbonetos aromáticos mononucleares, fenóis e bases nitrogenadas, os quais estão presentes em pequenas quantidades. A maioria dos componentes aromáticos polinucleares são primeiramente irritantes aos olhos e pele, e são tolerados pelo corpo humano quando ingeridos em quantidades relativamente grandes, pois são pouco absorvidos pelo trato gastro intestinal. A dose letal por ingestão fica em torno de 140 mg/kg de peso.^{24,25}

Os riscos à saúde popularmente associados ao alcatrão e seus produtos decorrem de sua atividade carcinogênica e mutagênica, onde se destacam os produtos nitrogenados. Vários tipos de câncer tem sido descritos como relacionados com exposição ao alcatrão. A inalação aumenta a mortalidade por câncer de pulmão, fortemente associada com o tempo de exposição. Muitos dos compostos, como são encontrados, não apresentam ação, porém seus metabólitos apresentam alta atividade carcinogênica.^{18,22,24}

Trabalhos recentes indicam que as bases nitrogenadas são as maiores responsáveis pela atividade mutagênica e carcinogênica dos líquidos derivados de combustíveis fósseis. Pode-se relacionar a alta mutagenicidade com a presença de amins aromáticas primárias enquanto os aza-heterocíclicos são reconhecidamente carcinogênicos.^{27,58,59}

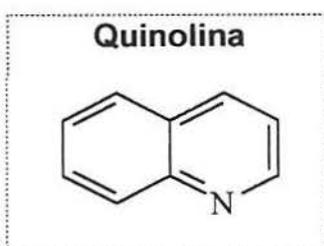
Os compostos nitrogenados estão presentes nos líquidos derivados de combustíveis fósseis principalmente como azarenos, pirrólicos, amins aromáticas, todos com considerável importância ambiental.^{59,62}

A seguir apresentam-se alguns compostos nitrogenados que podem ser encontrados nos líquidos derivados de combustíveis fósseis e seus riscos à saúde.^{58,60}



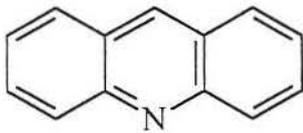
Líquido incolor. Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele, causando severas irritações. Altas concentrações são extremamente destrutivas aos tecidos das membranas, mucosas, trato respiratório e pele.

Sintomas de exposição podem incluir tosse, falta de ar, sensação de queimadura, laringite, dor de cabeça, náuseas e vômitos, além de dificuldades respiratórias e distúrbio gastrointestinal. Pode-se descrever efeitos crônicos como danos ao fígado e rins.



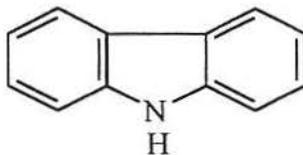
Líquido com fraca coloração marron claro. Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Material irritante às mucosas principalmente ao trato respiratório. Causa também severa irritação nos olhos.

Acridina



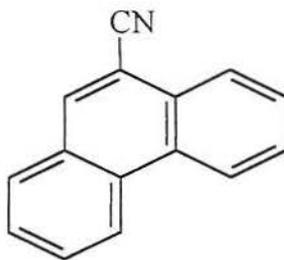
Pó amarelo, prejudicial à saúde se ingerida, inalada ou absorvida pela pele. Material irritante às membranas, mucosas e principalmente no trato respiratório.

Carbazol



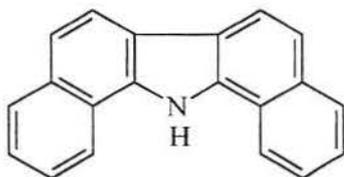
Pó pardo. Perigoso se ingerido ou inalado pode causar irritações. Pode apresentar efeitos crônicos e carcinogenicidade.

Cianofenantreno



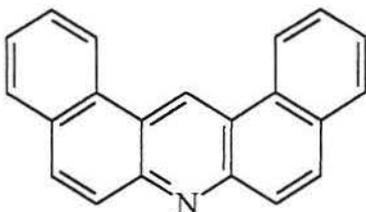
Pó amarelo esverdeado. Suas propriedades tóxicas não foram totalmente investigadas. Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Causa irritação nos olhos e na pele. É irritante às mucosas e ao trato respiratório.

Dibenzo[a,j]carbazol



Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Causa irritação. Apresenta efeitos crônicos e carcinogenicidade.

Dibenzo[a,j]acridina



Pó pardo. Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Apresenta efeitos crônicos e carcinogenicidade. Induz tumores de pele e aumenta a incidência de tumores de pulmão em ratos.

III.5.5. IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM COMBUSTÍVEIS FOSSEIS

A investigação de nitrogênio no carvão tem uma importância vital nas estratégias para conversão de combustíveis líquidos em matérias primas derivadas do carvão. Isto devido a várias razões:

♦ Primeiramente, os compostos nitrogenados são considerados importantes na união das sub-unidades da estrutura macro reticular do carvão e do querogênio, pela formação de ligações heterocíclicas e via pontes de hidrogênio.

♦ Em segundo lugar, a identificação e determinação de compostos nitrogenados nos solventes e líquidos derivados de combustíveis fósseis é necessária para que se tenha uma visão da sua conhecida capacidade de envenenamento de catalisadores comumente usados para melhorar o processamento dos produtos primários do alcatrão de carvão e óleo de xisto.^{44,61}

Existe também um considerável interesse no impacto ambiental dos compostos nitrogenados comumente liberados durante o processamento destes combustíveis. Um grande número de nitrogenados básicos são tóxicos e vários aza-heterocíclicos e aminas aromáticas são conhecidos ou suspeitos de serem carcinogênicos.⁶²⁻⁶⁴ Embora os compostos nitrogenados não básicos pareçam ser, em geral, menos tóxicos do que os compostos básicos, vários dibenzocarbazóis tem sido descritos com atividade carcinogênica.^{58,60,65}

Outra questão que chama a atenção quanto à presença de nitrogenados, é que estes causam problemas tanto no transporte quanto na estocagem dos materiais, onde estão presentes, levando à formação de gomas, alterações na viscosidade, perda de coloração, devido à alta reatividade que os compostos nitrogenados apresentam.^{44,49,59,61}

Pelo exposto acima, um detalhado conhecimento dos produtos derivados do alcatrão e óleo de xisto é claramente desejado a fim de otimizar sua remoção e especificar os métodos para um manuseio adequado de tais materiais.⁴⁷

Por outro lado muitos dos compostos nitrogenados apresentam diferentes aplicações industriais como, por exemplo, matéria prima para a indústria farmacêutica.²³

III.5.6. MÉTODOS PARA O ISOLAMENTO DE COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS A PARTIR DE DERIVADOS LÍQUIDOS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS:

Embora já tenha sido usado com sucesso o detector de chama alcalina seletiva para nitrogênio, em cromatografia gasosa, com o objetivo de determinar compostos nitrogenados em amostras de alcatrão não fracionado, a técnica não produz determinações diretas devido à co-eluição de outros compostos como os Hidrocarbonetos Poliaromáticos.^{46,49} Um fracionamento químico prévio é geralmente necessário para identificação e quantificação destes compostos.

Os métodos de fracionamento de combustíveis têm evoluído muito nos últimos anos, sendo que, atualmente, já são descritas metodologias "on line", para a extração e análise em uma única etapa, usando métodos cromatográficos.

Muitas são as técnicas utilizadas para o fracionamento de combustíveis, sendo algumas destas especialmente usadas para compostos nitrogenados, conforme se descreve a seguir:

III.5.6.1. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO:

A extração aquosa ácida é um dos métodos mais antigos e ainda muito usado para o isolamento de compostos nitrogenados básicos.^{3,33,46,50-52,65} O método consiste em várias etapas de extração ácida aquosa, neutralização, extração com solvente orgânico, lavagem e secagem do produto final.

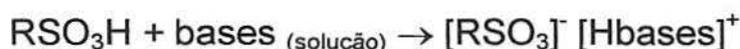
Entretanto este procedimento possui muitas desvantagens; em particular é dependente da solubilidade das bases protonadas no meio aquoso ácido, a qual decresce com o aumento do peso molecular. O método é conseqüentemente insatisfatório para ser quantitativo para material de alto peso molecular, porém é satisfatório para a faixa de peso molecular adequada à

cromatografia gasosa (50-300 uma). O grande volume de solvente e o elevado tempo de análise, conseqüências dos inúmeros passos experimentais envolvidos, são outras características que depõem contra este método. Ainda existe a possibilidade de formação de emulsões fortemente estáveis nas amostras de alto peso molecular.^{59,66}

III.5.6.2. CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA:

O uso de resina macroreticular fortemente ácida com grupos funcionais SO_3H ligados à matriz de poliestireno, tem tido grande aplicação em diversos trabalhos com produtos derivados de combustíveis fósseis,^{67,68} para o isolamento de compostos básicos. A resina Amberlyst 15, fortemente catiônica, disponível como sal sódico do ácido sulfônico ligado a matriz de poliestireno, é uma das mais usadas para aplicações em meios não aquosos.⁵⁵

Tipicamente, resinas de troca iônica são utilizadas na forma hydrogenada, com a transferência do próton para o átomo de nitrogênio básico formando o íon amônio positivamente carregado, que é fortemente preso pelo ânion sulfonato na resina.⁶⁹



Bases mais fracas e alguns compostos neutros podem também ser retidos na resina por mecanismos alternativos tais como, interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, ligações covalentes fracas, etc., porém a intensidade destas forças intermoleculares depende do solvente, sendo maior em solventes não polares. Na prática estes compostos podem ser desorvidos por solventes polares tais como o tetrahydrofurano, enquanto os compostos ionicamente ligados podem apenas ser liberados por deslocamento químico com uma base mais forte.⁶⁹

III.5.6.3. SÍLICA MODIFICADA COM HCl:

O processo assemelha-se à cromatografia de troca iônica e tem sido utilizado para uma rápida separação das bases nitrogenadas a partir de produtos de liquefação de combustíveis fósseis, pela captura dos sais de amônio quaternário na superfície da sílica tratada com ácido clorídrico. Os compostos não básicos são reunidos em uma fração simples com diclorometano, enquanto os sais hidrocloreídricos são liberados por metanol ou por deslocamento com uma base mais forte como a isopropilamina. Este método desenvolvido por Shimmitter e colaboradores, tem sido utilizado em diversos trabalhos.⁷¹⁻⁷⁴

III.5.6.4. SÍLICA COM FASE QUIMICAMENTE LIGADA:

Esta técnica envolvendo o uso de cromatografia líquida em sílica com fase quimicamente ligada foi desenvolvida como alternativa aos métodos de adsorção em sílica convencionais. Os métodos tradicionais de cromatografia de adsorção geram frações de saturados, aromáticos e frações polares, mostrando uma pobre seletividade para espécies contendo heteroátomos os quais ficam distribuídos entre as frações polares e aromáticas.

Por outro lado sílicas com fase ligada, principalmente aquelas com grupos amino e nitrilo^{53,75,47} têm sido usadas com sucesso para separação das classes de hidrocarbonetos e espécies heteroatômicas em materiais derivados de combustíveis sólidos, por HPLC. Tais separações têm sido conduzidas em colunas, contendo micropartículas, analíticas ou semipreparativas. Entretanto a capacidade para amostras é baixa, as micropartículas de 5 a 10 μm de diâmetro são caras e não suficientemente permeáveis para permitir o uso em colunas à baixa pressão. A técnica apresenta caráter intermediário entre cromatografia de partição e adsorção. Separações em verdadeira escala preparativa são menos freqüentes.⁵⁹

III.5.6.5. CROMATOGRAFIA DE COORDENAÇÃO:

Alguns dos compostos nitrogenados neutros em combustíveis fósseis são polares mas difíceis de serem detectados como ácidos ou bases de Brønsted e não são, conseqüentemente removidos por resinas de troca iônica. Estes compostos apresentam pelo menos um heteroátomo, o qual pode reagir como uma base de Lewis com numerosos metais de transição.¹²

A técnica de cromatografia organometálica é dependente da capacidade do composto heteroatômico formar complexos corados com metais de transição, nos quais o par de elétrons não ligantes do nitrogênio (oxigênio, enxofre, etc.) se coordena com os orbitais *d*, parcialmente preenchidos, de um íon metálico, formando uma ligação covalente.

FeCl₃ anidro suportado em argila, tem sido bastante usado.⁷⁶ A ligação covalente do cloreto férrico com o nitrogênio ou oxigênio não é facilmente dissociada por solventes polares, embora o complexo possa ser solúvel em tais solventes.

As espécies heteroatômicas devem ser desorvidas por deslocamento químico com um ligante que forme ligações mais fortes com o Ferro III, como a propilamina ou isopropilamina.¹⁷

III.6. FRACIONAMENTO DOS DERIVADOS LÍQUIDOS DE COMBUSTÍVEIS

Os líquidos obtidos de combustíveis fósseis são amostras de extrema complexidade, que se torna maior com o aumento do ponto de ebulição, não só pelo seu enriquecimento em isômeros, como pelo aumento de compostos heteroatômicos. Uma completa identificação e determinação quantitativa de compostos nitrogenados requer extensivas separações a partir da amostra original.

III.6.1. PROCESSOS DE FRACIONAMENTO:

São vários os processos de fracionamento, muitos desenvolvidos para o petróleo e aplicáveis às amostras de derivados de carvão e xisto. A USBM- API (U.S. Bureau of Mines, American Petroleum Institute), desenvolveu um método combinando cromatografia de troca iônica, de coordenação e de adsorção para separar a amostra de combustível em sete frações: ácidos, bases, compostos nitrogenados neutros, saturados e mono, di e poliaromáticos.⁶⁶ Um esquema geral para este processo está apresentado na Figura 15.

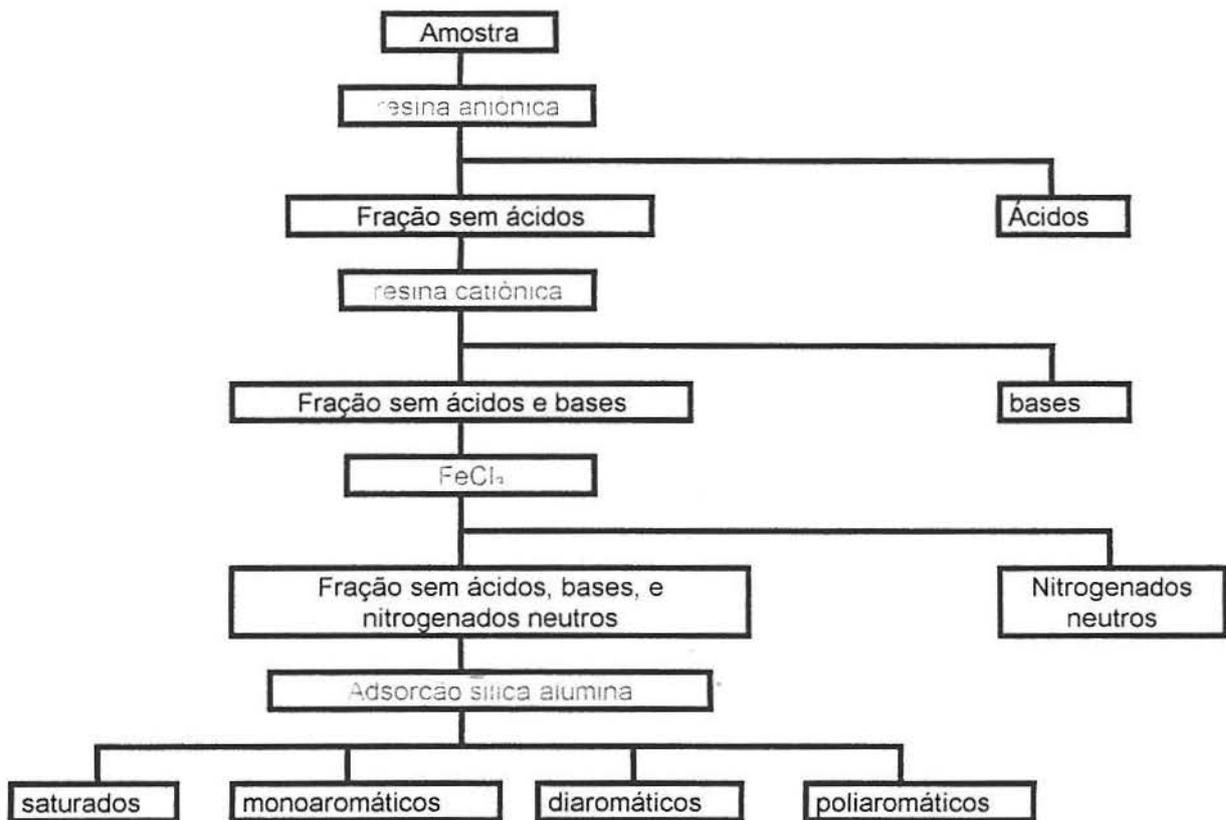


FIGURA 15: Esquema de Separação pelo Método USBM-API

O método SARA⁶⁶ é uma extensão do método API para permitir separações mais rápidas e mais padronizadas. Isto é atingido pelo uso de duas resinas de troca iônica, cromatografia de coordenação (FeCl_3) e uma resina aniônica empacotadas em uma coluna simples usando médias ou altas pressões. A cromatografia de adsorção é ainda conduzida em uma etapa separada.

Snyder e Buell^{76,77} desenvolveram um esquema de separação de classes de compostos oxigenados e nitrogenados presentes em petróleos com alto ponto de ebulição. O método combina resinas catiônicas e aniônicas com cromatografia de adsorção em alumina, sílica e carvão ativo. O processo de separação produz frações que são analisadas por espectrometria de massas, análise elementar, espectroscopia de Ultravioleta e Infravermelho e titulação ácido base.

Farcasiu descreveu um método de fracionamento de asfaltenos em diferentes classes químicas por eluição sequencial com solventes específicos, em coluna de sílica gel (método SESC), obtendo 9 frações.⁷⁸ A Tabela VIII apresenta os compostos eluídos e os eluentes usados no processo SESC.

TABELA VIII: Relação de Eluentes e Compostos Isolados no Método SESC

Frações	eluyente	principais componentes
1	hexano	saturados
2	15% benzeno em hexano	aromáticos
3	CHCl ₃	aromáticos polares não básicos. N, O, S heterociclos
4	CHCl ₃ /4%eter etílico	monofenóis
5	eter etílico/3% etanol	heterociclo nitrogenados básicos
6	metanol	moléculas altamente funcionalizadas (> 10% em peso molecular de heteroátomos)
7	CHCl ₃ / 3% etanol	polifenóis
8	THF/3% etanol	Compostos com aumento do conteúdo de oxigênio e aumento da basicidade do nitrogenio
9	piridina/ 3% etanol	

Fonte: referência 78

Caramão desenvolveu um método para fracionamento que separa os constituintes de alcatrão de carvão em grupos que reúnem as mesmas classes funcionais, baseando-se nos trabalhos de Lanças¹ e Shimitter⁷⁹ com pequenas modificações.⁷²⁻⁷⁴ Neste procedimento, a amostra inicial é separada em oito frações de polaridade crescente, sendo que a fração de resinas, é posteriormente fracionada em ácidos (fenóis), bases e neutros.

III.7. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA PARA O ESTUDO DE BASES NITROGENADAS PRESENTES EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS:

Devido à complexidade química dos combustíveis líquidos, mesmo após o pré-fracionamento, a análise das bases nitrogenadas exige uma técnica sensível e potente como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para a sua completa caracterização. Esta ferramenta analítica é também usada para o controle da composição química de produtos comerciais e subprodutos de refino, tanto por razões industriais como ambientais.⁸⁰

III.7.1. ASPECTOS TEÓRICOS RELACIONADOS À ESPECTROMETRIA DE MASSAS:

A identificação de moléculas simples a partir de seus espectros de massas é muito mais fácil do que por outras técnicas espectroscópicas. O espectro de massas mostra a massa da molécula e a massa de seus fragmentos, restando ao químico uma montagem aritmética semelhante a um quebra-cabeças.⁸⁰⁻⁸²

A interação da radiação ionizante tal como o feixe de elétrons, com átomos e moléculas produz espécies excitadas. Estas podem liberar energia, seja por radiação ou por modificação da configuração eletrônica de seus átomos. Se a espécie excitada troca sua configuração por emissão de um elétron, se converte em um íon positivo, que pode gerar uma série de outros cátion-radicais.⁸⁰⁻⁸³

O gráfico onde temos a relação de cada um destes íons, caracterizados pela relação massa/carga com sua abundância relativa, constitui o espectro de massas.⁸⁰⁻⁸³

III.7.2. ESPECTROMETRIA DE MASSAS APLICADA ÀS BASES NITROGENADAS:

O pico do íon molecular (um número *ímpar*) de uma mono amina aromática é intenso e apresenta fragmentos por perda de HCN, a partir do M^+ ou do $(M-1)^+$, produzindo picos proeminentes em m/z 66 e 65, conforme o esquema apresentado na Figura 16.

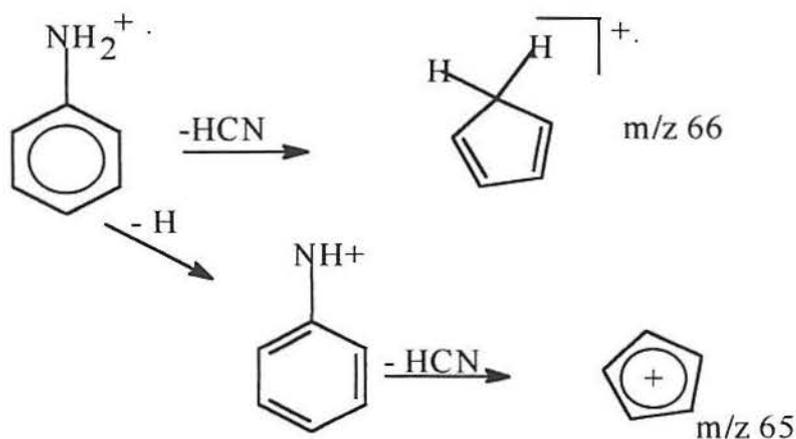


FIGURA 16. Esquema da Fragmentação da Anilina

Em anilinas substituídas é mais comum o íon $C_6H_5NH_2^+$ ou $C_6H_5NH^+$ ser formado e então liberar HCN para dar $m/z = 66$ e 65 , do que liberar HCN direto do íon molecular. As metil anilinas perdem um H para produzir o pico base 106 e a partir daí, perdem HCN.^{74,84} A principal explicação para isto é a formação do íon azotropílio, conforme se vê na Figura 17.

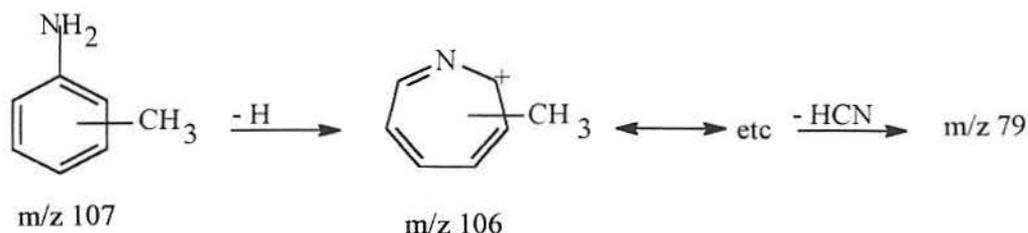


FIGURA 17: Esquema de Fragmentação da Metil-Anilina

Todas as alquil anilinas dão um intenso pico em m/z 106, supostamente $CH_2NHC_6H_5$, por α clivagem, e o espectro de massa abaixo do m/z 106 parece similar a todas as alquil anilinas.

Os compostos heteroaromáticos tendem a produzir espectros de massa de maneira semelhante aos hidrocarbonetos aromáticos, esta correlação tem sido descrita para piridinas, quinolinas, indóis e carbazóis.⁸⁰⁻⁸²

O pico do íon molecular de heteroaromáticos alquilados é intenso. A quebra da ligação β ao anel é, assim como nos alquil benzenos, a regra geral. No caso de piridinas a posição do substituinte determina a facilidade de quebra da ligação β .^{80,81,84}

Os piridil compostos frequentemente mostram o íon $C_5H_4N^+$, m/z 78, e os íons 51 e 52, causados pela perda de HCN e $CH\equiv CH$ a partir do íon 78.^{80,81,84}

A localização da carga do íon molecular no heteroátomo é melhor do que na estrutura π do anel, e fornece uma explicação satisfatória para o modo de fragmentação observado.^{80,81,84}

A existência de uma cadeia lateral possuindo um átomo de hidrogênio γ ao nitrogênio permite que ocorra um rearranjo tipo McLafferty, onde o hidrogênio terminal é deslocado, conforme mostra a Figura 18.^{80,81,84}

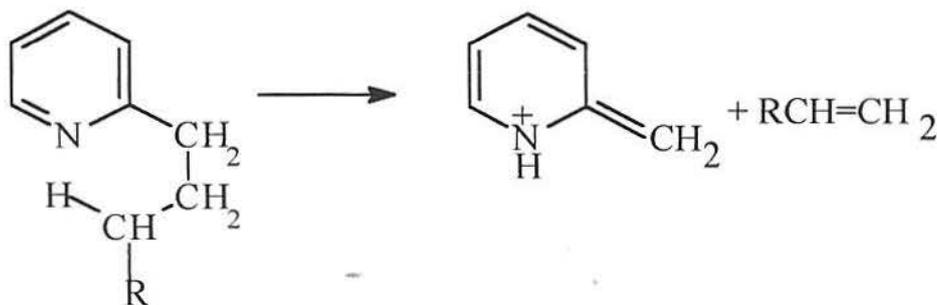


FIGURA 18: Esquema de Fragmentação de uma Alquil Piridina com um H em Posição γ em Relação ao Nitrogênio

O padrão de fragmentação das piridinas pode ser estendido aos outros heterociclos (quinolinas, isoquinolinas, acridinas etc). A maioria possui M^+ muito intenso e os alquil homólogos perdem H, ou fazem uma β clivagem para perder um radical alquila, e formar a espécie tropílio, sendo este, normalmente, o pico base. Os próprios anéis quebram para liberar moléculas pequenas, estáveis e neutras, análogas ao HCN, como $CH=NH$, $HC=CH$.⁸⁰⁻⁸⁴

Os compostos que são 2-metil substituídos podem ser distinguidos devido a perda de $m/z = 14$ junto ao fragmento neutro, em geral a 2 metil piridina perde CH_3CN ($m/z = 41$ uma).⁸⁰ Entretanto se a cadeia lateral for maior que CH_3 , o modo comum de quebra é o da β clivagem e a distinção é perdida. Os anéis heterocíclicos de cinco átomos (pirrol, furano, tiofeno) mostram sequência de fragmentação do anel bastante semelhantes. A primeira etapa é a quebra da ligação carbono-heteroátomo, conforme mostra a Figura 19.⁸⁰

Os principais íons presentes nos espectros de massas dos compostos nitrogenados mais comuns nos combustíveis fósseis, estão apresentados na Tabela IX.

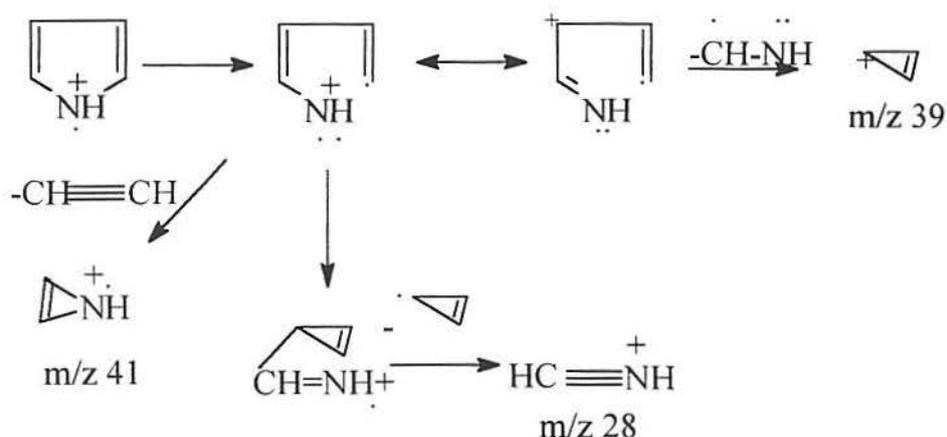


FIGURA 19: Esquema de Fragmentação do Pirrol

TABELA IX: Principais Íons nos Espectros de Compostos Nitrogenados

compostos	Fragmentos mais importantes
piridina	79, 59, 58
metil piridina	93, 78, 66, 65
C_2 piridina	107, 92, 80, 79
quinolina e isoquinolina	129
metil quinolina	143
C_2 quinolina	157
pirrol	67, 41, 40, 28
anilina	93
acridina	179

Fonte: Referência 74

III.8. CONSIDERAÇÕES SOBRE CROMATOGRAFIA DE COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS:

O estudo de condições cromatográficas que produzam separação de melhor qualidade ou que permitam avaliar o comportamento das bases nitrogenadas tem sido desenvolvido por vários pesquisadores.^{95,96} Colin H. e colaboradores descreveram a separação de azarenos, usando HPLC, apresentando vários aspectos analíticos que regem os tempos de retenção, utilizando técnicas de fase reversa e de fase normal e variando a fase móvel.⁹⁷

Ruckmick e Hurtubise descreveram uma comparação entre HPLC de fase normal e HPLC em fase reversa para compostos nitrogenados e HPAs em solventes derivados do carvão. Várias fases estacionárias e móveis foram avaliadas mediante a análise de misturas de padrões, quanto a capacidade de separação de HPANs dos HPAs. Schmitter e colaboradores estudaram o comportamento de azarenos em diferentes fases estacionárias, onde destacaram as mais adequadas OV-73, OV-61, Pluronic F68, SP-2340. Trabalharam com misturas de padrões determinando um índice de retenção para as bases. Após a seleção das fases estacionárias, trabalharam com amostras de petróleo, fazendo um procedimento de limpeza ("clean-up") por cromatografia líquida preparativa em fase reversa micropreparativa. As frações foram analisadas por CG.⁴⁵

Sabe-se que os compostos nitrogenados apresentam uma forte tendência a ficarem adsorvidos firmemente pela superfície do tubo das colunas de vidro, o que conduz a picos com cauda e, às vezes, à inexistência de determinados picos. Novotny e colaboradores chamaram a atenção em seu trabalho para a necessidade do uso de colunas de vidro desativadas para redução da cauda dos picos, utilizaram cromatógrafo gasoso com detectores fotométricos para enxofre, e termoiônico seletivo para nitrogênio, usados em paralelo. Fizeram uso também de CG/MS.⁹⁹ Merlli, Novotny e Lee determinaram azarenos em misturas complexas, como condensado da fumaça de maconha e alcatrão de carvão, usando HPLC e CG/MS e também chamaram a atenção para a desativação da superfície do vidro. Avaliaram várias fases estacionárias.⁷⁵

III.8.1. METILAMINAS:

A separação destes compostos foi uma das primeiras aplicações da cromatografia de partição. A comparação dos seus tempos de retenção em fases estacionárias líquidas polares e apolares mostra um dos primeiros exemplos de deslocamentos que podem ser produzidos pela troca de uma fase estacionária.

Em fases estacionárias de polaridade comparável com determinadas aminas sua separação será regida pelo ponto de ebulição.¹⁰⁰

Em fases estacionárias não polares, a dimetilamina, a qual de outra maneira seria seletivamente retida em função das pontes de hidrogênio, não será tão retida e aparecerá junto com a trimetilamina. Este é o caso das parafinas líquidas. Em várias fases hidroxiladas a retenção é largamente determinada por pontes de hidrogênio.¹⁰⁰

III.8.2. AMINAS ALIFÁTICAS:

As aminas sendo básicas, interagem com os sítios ácidos de algumas formas de sílica usadas como suporte, conseqüentemente apresentam uma tendência a produzirem picos com cauda. Por esta razão tem se tornado comum a prática de tratar o suporte com um álcali antes de impregnar com a fase estacionária ou por dissolução de um álcali junto com a fase estacionária líquida. Aminas são freqüentemente analisadas na forma de derivados.^{80,100}

III.8.3. AMINAS AROMÁTICAS:

Muitas separações são conseguidas em ambas as fases, polares e apolares. Em geral fases estacionárias polares aceleram aminas N-substituídas em relação àquelas que possuem N-H livre, enquanto fases não polares aceleram aminas possuindo N-H livre em relação às aminas N substituídas.¹⁰⁰

III.8.4. CROMATOGRAFIA DE AZARENOS:

De maneira geral fases estacionárias polares são mais difíceis de usar do que as apolares, porém sua aplicação se justifica para separação de azarenos pela grande seletividade que esta pode apresentar.

Trocando a polaridade da fase estacionária, apenas pequenos efeitos podem ser observados na seletividade de HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos),⁹⁸ estando a ordem de retenção estritamente relacionada com o peso molecular. Por outro lado o comportamento dos Azarenos pode ser completamente diferente em fases estacionárias polares. Efeitos de impedimento estérico, devido a substituintes no anél próximo ao átomo de nitrogênio, e, em particular, à posição deste átomo pode afetar dramaticamente a retenção na cromatografia gasosa.⁹⁷

A fase estacionária ideal deveria fornecer a melhor seletividade para diferentes isômeros na localização do átomo de nitrogênio e, ao mesmo tempo, o mínimo de interferência entre benzo-homólogos alquilados.⁴⁵

III.9. O PRESENTE TRABALHO:

A partir do estudo acima apresentado, realizou-se o presente trabalho visando o desenvolvimento de metodologias analíticas que permitam o estudo de compostos nitrogenados em diferentes derivados de combustíveis alternativos ao petróleo, tais como: óleo de xisto, alcatrão de gaseificação de carvão, alcatrão de coqueificação de carvão e extrato supercrítico de carvão.

Estas amostras são reais, ou seja, provenientes de plantas industriais, com exceção do extrato supercrítico, e que, portanto, compõem rejeitos industriais que merecem ser aproveitados e recuperados.

IV. PARTE
EXPERIMENTAL

IV.1. AMOSTRAS:

IV.1.1. ALCATRÕES DE CARVÃO:

a) Obtido por coqueificação: Alcatrão USIMINAS (UM)

Amostra obtida a partir de carvões coqueificáveis na Siderúrgica Usiminas, em Ipatinga, Minas Gerais.

b) Obtido por gaseificação: Alcatrão ELIANE (ELI)

Amostra obtida a partir de carvões gaúchos (mina do Leão e Butiá - Rio Grande do Sul), processados na Cerâmica Eliane, de Cocal, Santa Catarina.

IV.1.2 EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO (EFS):

Amostra obtida a partir dos mesmos carvões gaúchos processados na cerâmica Eliane, de Cocal Santa Catarina, usando extração supercrítica com Etanol. As condições usadas para a extração foram:

Tempo de extração: 90 min.

Pressão: 9,75 MPa.

Temperatura: 635,5 K

Observação: Maiores detalhes sobre a obtenção desta amostra podem ser vistos nas referências 36 e 38.

IV.1.3. ÓLEO DE XISTO:

Amostra obtida a partir do xisto de Irati (São Mateus), pelo processo de retortagem PETROSIX da PETROBRÁS.

Todas as amostras foram acondicionadas em frascos escuros, de vidro, e caracterizadas por meio de análise elementar.

IV.2. REAGENTES:

Todos os reagentes usados neste trabalho foram grau p.a. Merck ou similar, sendo que os solventes Hexano, Diclorometano e Éter Etilico foram destilados. Os padrões usados foram adquiridos pela Sigma & Aldrich Company.

IV.3. FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS:

As amostras iniciais foram pré fracionadas por cromatografia líquida em escala preparativa com a finalidade de isolar a fração de compostos polares onde podem ser encontradas as bases nitrogenadas. Desta forma, os hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) seriam previamente retirados, facilitando o isolamento das bases.

Usou-se a técnica de PLC8¹ desenvolvida por Lanças e colaboradores, na qual separam-se os hidrocarbonetos em cinco frações iniciais, sendo as demais constituídas de compostos polares (resinas, asfaltenos e asfaltos). Destas três últimas frações, a fração de resinas (compostos de alta polaridade e elevado teor de heteroátomos) foi usada para estudar as bases nitrogenadas.

Conforme observado em trabalhos anteriores,^{36,74} as resinas apresentam maiores rendimentos que as demais frações, para derivados de carvão. Este fato aliado à complexidade desta fração, sugere a aplicação de nova metodologia para o fracionamento da mesma, isolando uma fração rica em bases nitrogenadas, objeto principal deste estudo.

A partir das resinas, os compostos nitrogenados são obtidos por três procesos em paralelo (extração ácida, resina trocadora de íons e sílica modificada com HCl), para uma posterior comparação dos processos entre si.

A extração ácida foi usada como parâmetro de comparação, uma vez que esta é uma técnica considerada clássica.

As frações foram controladas gravimetricamente, por análise elementar e, posteriormente, analisadas por CG/MS. Um esquema geral para o procedimento analítico usado neste trabalho está apresentado na Figura 20.

IV.3.1 DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO

IV.3.1.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

300 mg de cada amostra, dispersas em 2,0 g sílica, são aplicadas no topo de uma coluna de vidro (70cm × 11cm), contendo 18 g de sílica (Merck, 70-230 ASTM mesh, previamente ativada à 140 °C por 4 horas em estufa), empacotada por emulsão em hexano seco. Os solventes utilizados na eluição, bem como as frações obtidas encontram-se na Tabela X. As frações são concentradas, transferidas para frascos escuros, levadas a peso constante sob fluxo de nitrogênio, e controladas gravimetricamente.^{1,74}

TABELA X: Sequência de Eluentes e Classe de Compostos Isolados por Cromatografia Líquida Preparativa

Frações	classe de compostos	volume(mL)	eluente
F1	saturados	40,0	Hexano
F2	saturados e olefinas	27,0	Hexano
F3	aromáticos I	36,0	11, 5% benzeno em Hexano
F4	aromáticos II	24,0	32% benzeno em Hexano
F5	aromáticos III	25,0	32% benzeno em Hexano
F6	resinas	65,0	benzeno/acetona/CH ₂ Cl ₂ (3:4:3)
F7	asfaltenos	60,0	acetona/THF (2:8)
F8	asfaltóis	65,0	metanol

IV.3.1.2. EXTRAÇÃO COM SÍLICA MODIFICADA:

O método proposto está baseado na metodologia desenvolvida por Caramão⁷⁴ com redução a metade das quantidades de fase estacionária e de amostra, visando menores gastos de reagentes e de tempo.

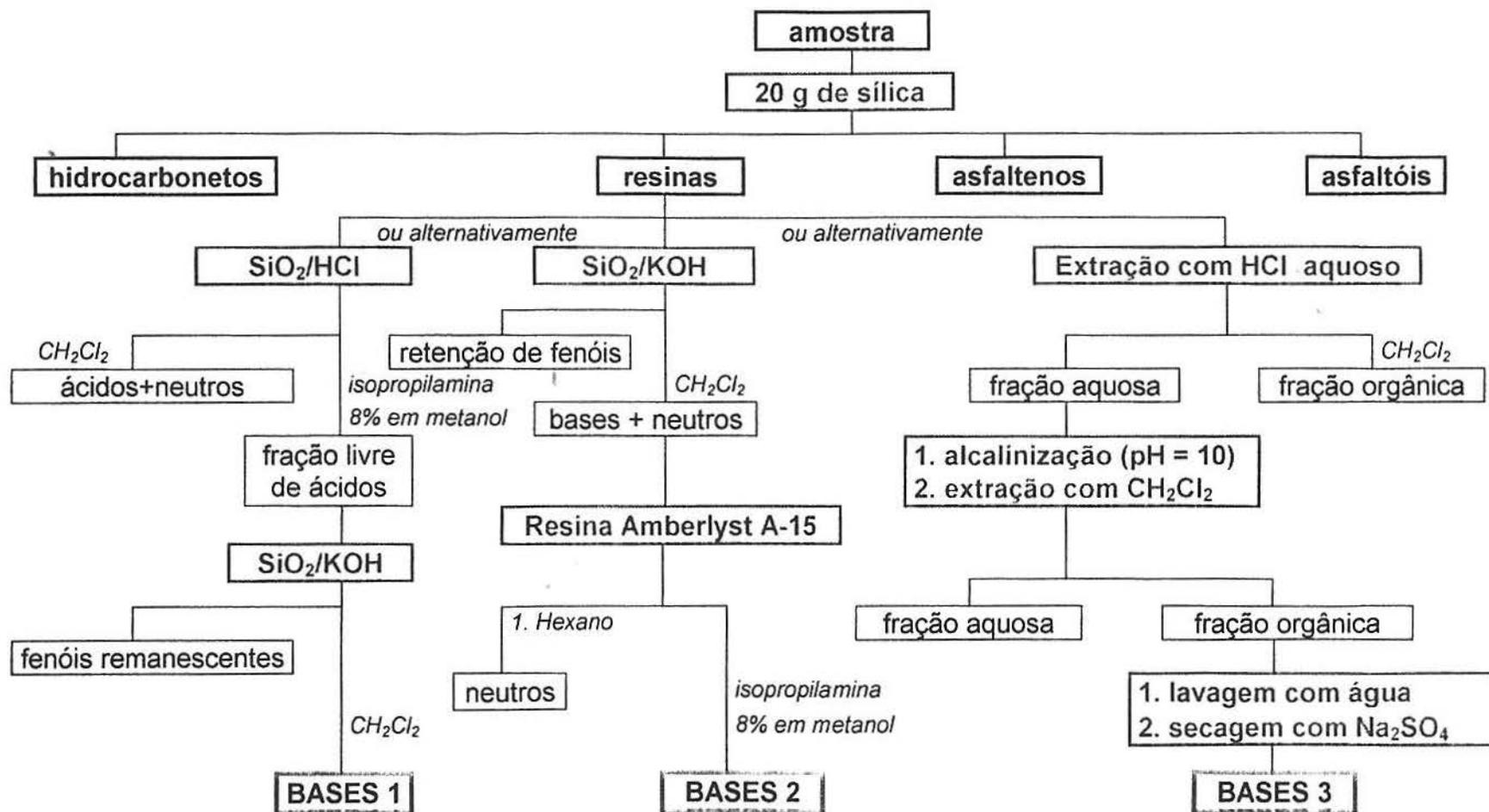


FIGURA 20: Esquema Geral de Fracionamento

a Procedimento:

100 mg da fração F6 (resinas) da etapa anterior, são aplicadas em uma coluna de vidro (25cm × 11cm) contendo 5 g de sílica (Merck 70 - 230 mesh, ASTM previamente ativada por 4 horas a 140 °C em mufla) tratada com solução de HCl em isopropanol. Os compostos ácidos e neutros são eluídos da coluna com 200 mL de Diclorometano (DCM). Os compostos básicos que ficaram retidos, são desorvidos pela passagem de 50 mL de solução de isopropilamina a 8% em metanol.

No caso de extrações envolvendo fases sólidas, existe a possibilidade de adsorção de compostos oxigenados concorrendo com a adsorção dos nitrogenados, neste caso, tais compostos podem contaminar a fração final. Para evitar esta contaminação, os oxigenados (particularmente os fenóis, no caso de carvões e xistos) devem ser retirados.

Para retirar os resíduos de fenóis, a fração básica, depois de seca em colunas com sulfato de sódio anidro (5g), é aplicada no topo de uma segunda coluna de vidro (25cm × 11cm) contendo 5 g de sílica (Merck 70 a 230 mesh, ASTM previamente ativada por 4 horas a 140°C) tratada com solução de KOH em isopropanol. A fração básica é eluída com 50 mL de DCM, concentrada e transferida para um frasco menor (5 mL) onde é levada a peso constante sob fluxo de nitrogênio, e os fenóis permanecem retidos.

b Preparo do adsorvente

5g da sílica previamente ativada (4 horas na estufa a 140°C) é misturada com 10 mL da solução preparada de HCl ou KOH (5g KOH ou 11,4 mL de HCl em 80 mL de solução de isopropanol) e 40 mL de Éter Etílico. Mantém-se a mistura sob agitação durante 10 minutos e depois em repouso por 10 minutos e empacota-se a coluna por emulsão. A coluna é lavada com cerca de duas vezes seu volume de éter etílico (20 mL) e uma vez de DCM (20 mL).

IV.3.1.3 CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA:

Como processo alternativo foi usada a cromatografia de troca iônica sendo esta uma técnica bastante conhecida na análise de combustíveis fósseis.¹²

a Procedimento:

100 mg da fração F6 foram primeiramente aplicadas em uma coluna de vidro com sílica modificada com KOH nas mesmas condições do processo anterior para retirada dos compostos oxigenados. Os compostos básicos nitrogenados e neutros foram eluídos com 100 mL de DCM. Os compostos ácidos ficam retidos na coluna e são desprezados.

b Preparação da resina

5 g da resina Amberlyst 15 foram misturadas a 25 mL de solução aquosa de HCl 10% em metanol e agitados para conversão do grupo sulfonato de sódio em ácido sulfônico. Deixou-se em repouso por 5 min. A seguir, em funil de vidro sinterizado, a resina foi lavada com a seguinte sequência de solventes:

- 1º- 13 mL de metanol
- 2º- água destilada até pH 7
- 3º- DCM (para a retirada do material contaminante orgânico)
- 4º- Acetona

A resina foi seca e a coluna empacotada com hexano. A amostra sem os fenóis foi dissolvida em hexano, aplicada na coluna, e os compostos neutros foram eluídos com 50 mL de hexano. Para deslocar as bases nitrogenadas utilizaram-se 80 mL de isopropilamina 8% em metanol. As frações foram controladas gravimetricamente.

IV.3.1.4. EXTRAÇÃO AQUOSA ÁCIDA:

a Procedimento:

300 mg das amostras são dissolvidas com 10 mL de DCM, a esta solução acrescenta-se 5 mL de HCl 1 M agitando-se por 5 minutos, em funil de decantação. A fase aquosa é decantada e são adicionados mais 3 mL de HCl a fase orgânica sob agitação. A fase aquosa é decantada e reunida com a anterior. À fase orgânica adiciona-se 5 mL de água destilada, agita-se, separando a fase aquosa, reunido-a com as anteriores.

As fases aquosas reunidas são lavadas com 10 mL de DCM e a fase orgânica resultante é reunida às anteriores. Acrescenta-se à fase aquosa, NaOH 1M até reação fortemente alcalina (pH≈10), e adiciona-se 10 mL de DCM sob agitação. Deixa-se decantar reservando a fase orgânica. Repete-se a operação sobre a fase aquosa alcalinizada. As novas fases orgânicas reunidas são lavadas com 10 mL de água destilada e secas em colunas com 5 g de sulfato de sódio. Após são concentradas e transferidas para frascos menores onde são evaporadas sob fluxo de nitrogênio até peso constante.

IV.3.2. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA:

Como a técnica proposta neste trabalho difere em alguns pequenos detalhes da metodologia original⁷⁴, fez-se necessário testar a mesma usando uma mistura padrão. A mesma mistura também foi submetida à Extração Ácida e à Cromatografia de Troca iônica .

Para avaliação dos métodos preparou-se uma mistura padrão dos seguintes compostos a 1.000 ppm cada um, em tolueno:

Quinolina (PM = 129 uma)

Isoquinolina (PM = 129 uma)

Benzo(h)quinolina (PM = 179 uma)

Acridina (PM = 179 uma)

Fenantridina (PM = 179 uma)

Submeteu-se 10 mL da mistura ao processo de fracionamento PLC-8, cromatografando-se as frações F5, F6 e F7, com o objetivo de verificar se as bases efetivamente só se apresentam na Fração 6 (resinas).

Para o método que utiliza SiO_2/HCl foram cromatografadas as frações básicas e de ácidos + neutros. Para verificar se a quantidade de isopropilamina em metanol usada é suficiente para retirar todas as bases retidas na coluna com sílica/HCl, usou-se um volume adicional de 50 mL de hexano.

Para verificar se o volume de DCM foi suficiente na coluna de sílica/KOH usamos um volume adicional de 50,0 mL de DCM ao final do processo.

Um esquema para o desenvolvimento da metodologia usando sílica modificada com HCl está apresentado na Figura 12:

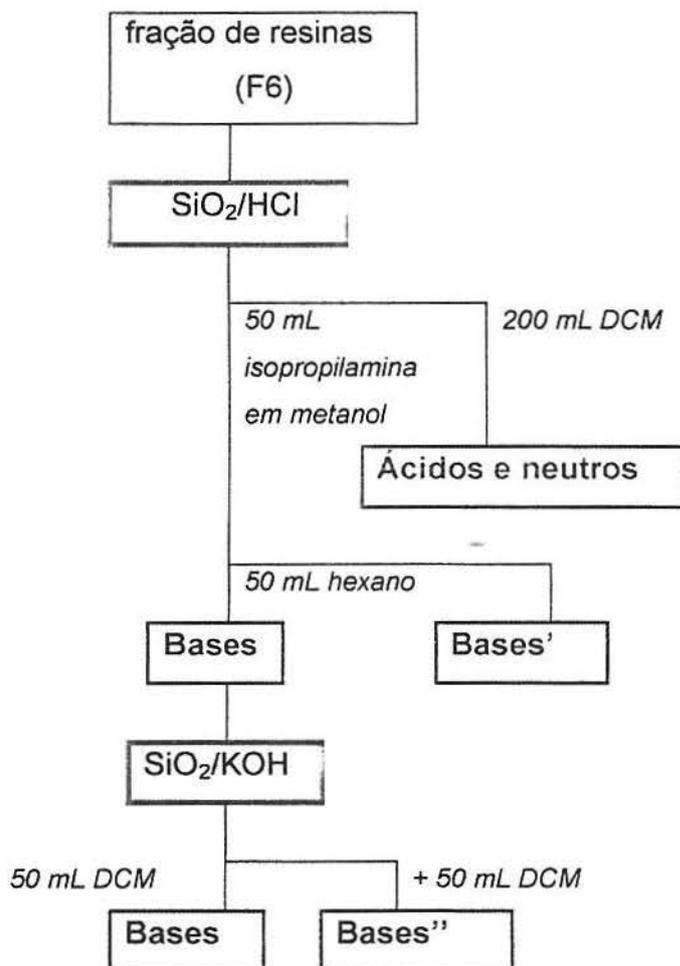


FIGURA 21: Esquema Usado para o Desenvolvimento da Metodologia Usando Sílica Modificada

Para extração ácida, aplicou-se o procedimento descrito anteriormente à mistura padrão e cromatografou-se a fração básica e a fração remanescente da extração (ácidos e neutros).

No caso da Cromatografia de Troca Iônica foram cromatografadas a fração básica e a fração de neutros.

IV.4. ANÁLISE DAS FRAÇÕES OBTIDAS NO FRACIONAMENTO DAS RESINAS:

As frações obtidas foram analisadas por CHN (Perkin Elmer Elemental Analyser 2400) e por Espectrofotometria no Infravermelho (FT-IR Mattson, modelo 3020. Galaxy, série 3000, faixa de 400 -4000 cm^{-1} - em filme).

Os concentrados básicos foram analisadas por CG/MS (HP-5988A), cujas condições estão apresentadas na Tabela XI.

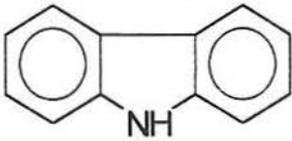
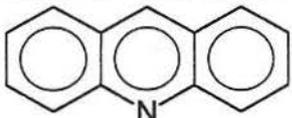
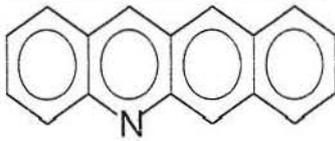
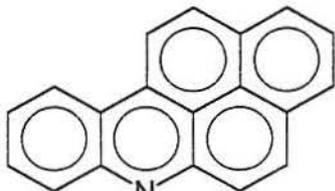
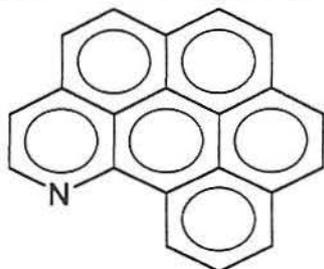
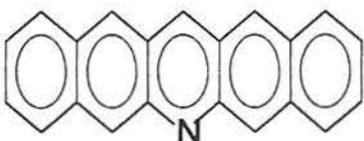
TABELA XI: Condições para Análise por CG/MS das Frações Básicas

Injeção	splitless
Temperatura do injetor	300 ^o C
Temperatura inicial	120 ^o C
Razão de aquecimento	2 ^o C/min
Temperatura final	300 ^o C
Tempo final	30 ^o min
Pressão na cabeça da coluna	15 psi
Coluna	HP1(50 m × 0,20 mm) (metil silicone)
Forma de ionização	Impacto eletrônico 70 eV

O método de análise adotado foi o de varredura do espectro total para cada pico (SCAN). Em alguns casos, usou-se o monitoramento por alguns íons selecionados (modo SIM, "Single Ion Monitoring").

A Tabela XII apresenta a relação de íons monitorados, que correspondem aos íons moleculares para alguns aza-compostos, cujas principais estruturas estão apresentadas na mesma tabela.

TABELA XII: Íons Escolhidos para o Monitoramento Via GC/MS/SIM

FÓRMULAS			PM	+CH ₂	+2CH ₂
	quinolina	C ₉ H ₇ N	129	143	157
	carbazol	C ₁₂ H ₉ NH	167	181	195
	acridina	C ₁₃ H ₉ N	179	193	231
	azapireno	C ₁₅ H ₉ N	203	221	231
	benzo-acridina	C ₁₇ H ₁₁ N	229	243	257
	benzopireno	C ₁₉ H ₁₁ N	253	253	267
	azabenzoperileno	C ₂₁ H ₁₁ N	277	291	305
	dibenzo-acridina	C ₂₁ H ₁₃ N	279	293	307

V. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1. CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

V.1.1. ANÁLISE ELEMENTAR DAS AMOSTRAS:

A análise elementar das amostras de alcatrão de carvão, extrato supercrítico de carvão e óleo xisto forneceram os resultados apresentados na Tabela XIII.

TABELA XIII: Análise Elementar das Amostras Usadas

amostra	%C	%H	%N	% O (*)	C/H (**)
alcatrão UM	91,32	4,65	1,35	2,68	1,64
alcatrão ELI	83,03	7,70	1,51	7,76	0,90
óleo de xisto	86,01	11,02	1,15	1,82	0,65
extrato EFS	80,02	5,10	1,50	13,20	1,31

(*) determinado por diferença

(**) razão atômica

Percebe-se que entre as amostras estudadas, o xisto se apresenta com caráter menos aromático. Os alcatrões de carvão e o extrato supercrítico, além de apresentarem maior aromaticidade, apresentam, também, maiores teores de Nitrogênio e Oxigênio que o óleo de xisto.

O alcatrão Eliane apresenta um teor de Oxigênio anormalmente elevado, da mesma forma que a amostra de extrato EFS, indicando a presença de compostos oxigenados (como fenóis, por exemplo). Este fato alerta para a possibilidade de contaminação das bases nitrogenadas a serem isoladas, sugerindo a necessidade do pré-tratamento das amostras a fim de evitar a presença destes compostos junto ao concentrado básico final.

V.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO:

A Figura 22 apresenta os espectros de Infravermelho para as quatro amostras estudadas. Percebe-se que esta técnica nos dá poucas informações sobre as amostras em estudo, podendo-se salientar apenas a presença de bandas características de ligações C-H saturadas ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) e aromáticas ($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$), modos vibracionais do anel aromático ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) e ligações O-H ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) em todas as amostras.

A intensa banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} para o alcatrão Eliane confirma a hipótese de presença majoritária de fenóis nesta amostra.

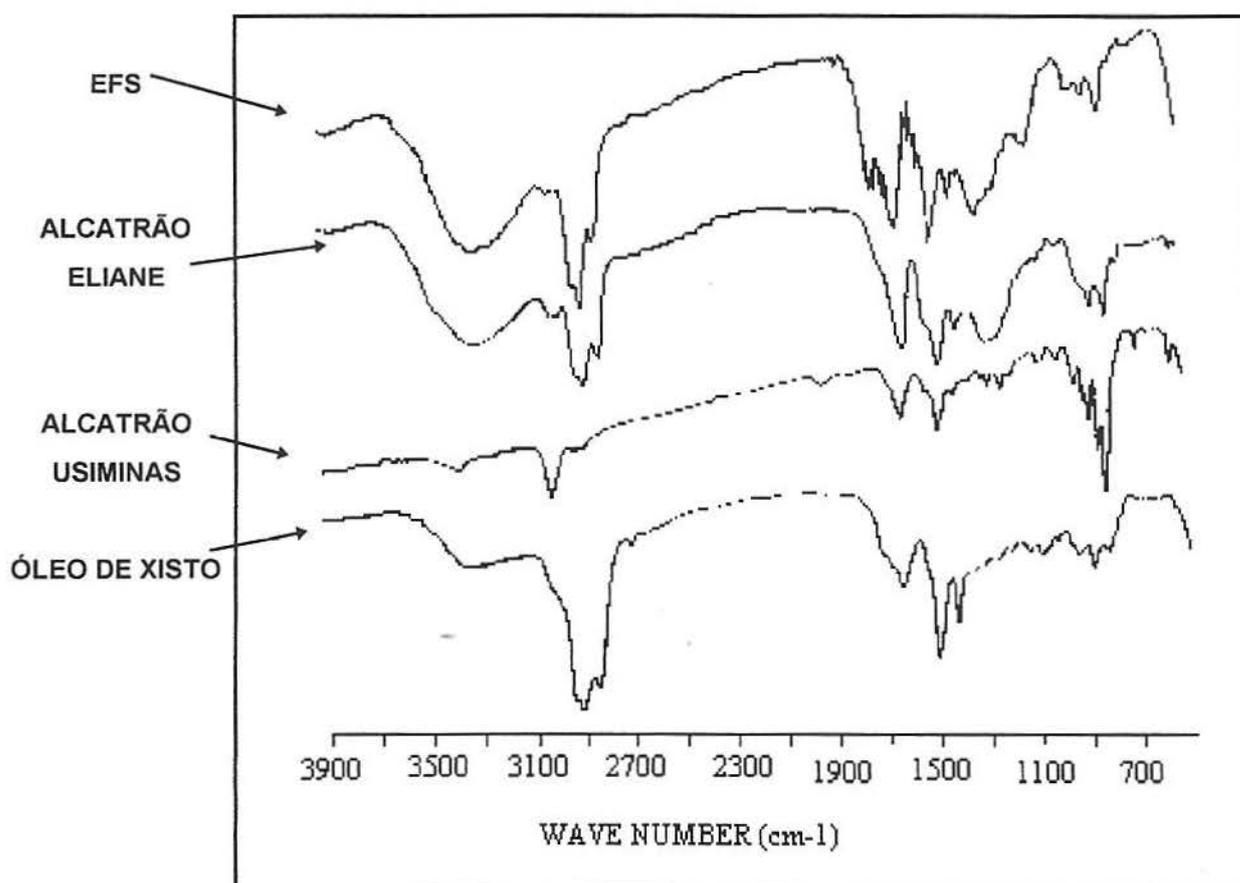


FIGURA 22: Comparação entre os Espectros de Infravermelho para as Quatro Amostras Estudadas

V.2. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS:

V.2.1. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA:

A Figura 23 apresenta o cromatograma pelo monitoramento de íons para a mistura padrão usada neste trabalho, onde foram monitorados apenas os íons 129 e 179, que representam os pesos moleculares dos constituintes da referida mistura (item IV.3.2, página 54). As condições usadas foram aquelas apresentadas na Tabela XII, e os picos assinalados estão identificados na Tabela XIV.

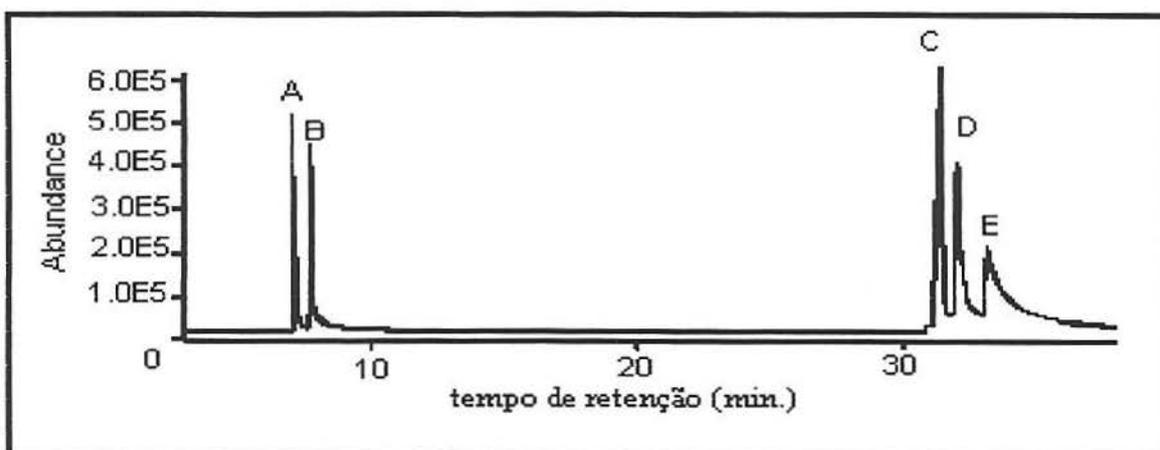


FIGURA 23: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão de Bases Nitrogenadas

TABELA XIV: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 23

Picos	m/z	Fórmula molecular	composto
A	129	C ₁₁ H ₇ N	Quinolina
B	129	C ₁₁ H ₇ N	Isoquinolina
C	179	C ₁₃ H ₉ N	Benzo(h)quinolina
D	179	C ₁₃ H ₉ N	Acridina
E	179	C ₁₃ H ₉ N	Fenantridina

A Figura 24 apresenta os cromatogramas pelo monitoramento de íons para as frações F5, F6 e F7 da mistura padrão isoladas pela PLC-8. Percebe-se que apenas a F6 apresenta picos detectáveis, indicando que todas as bases foram isoladas nesta fração.

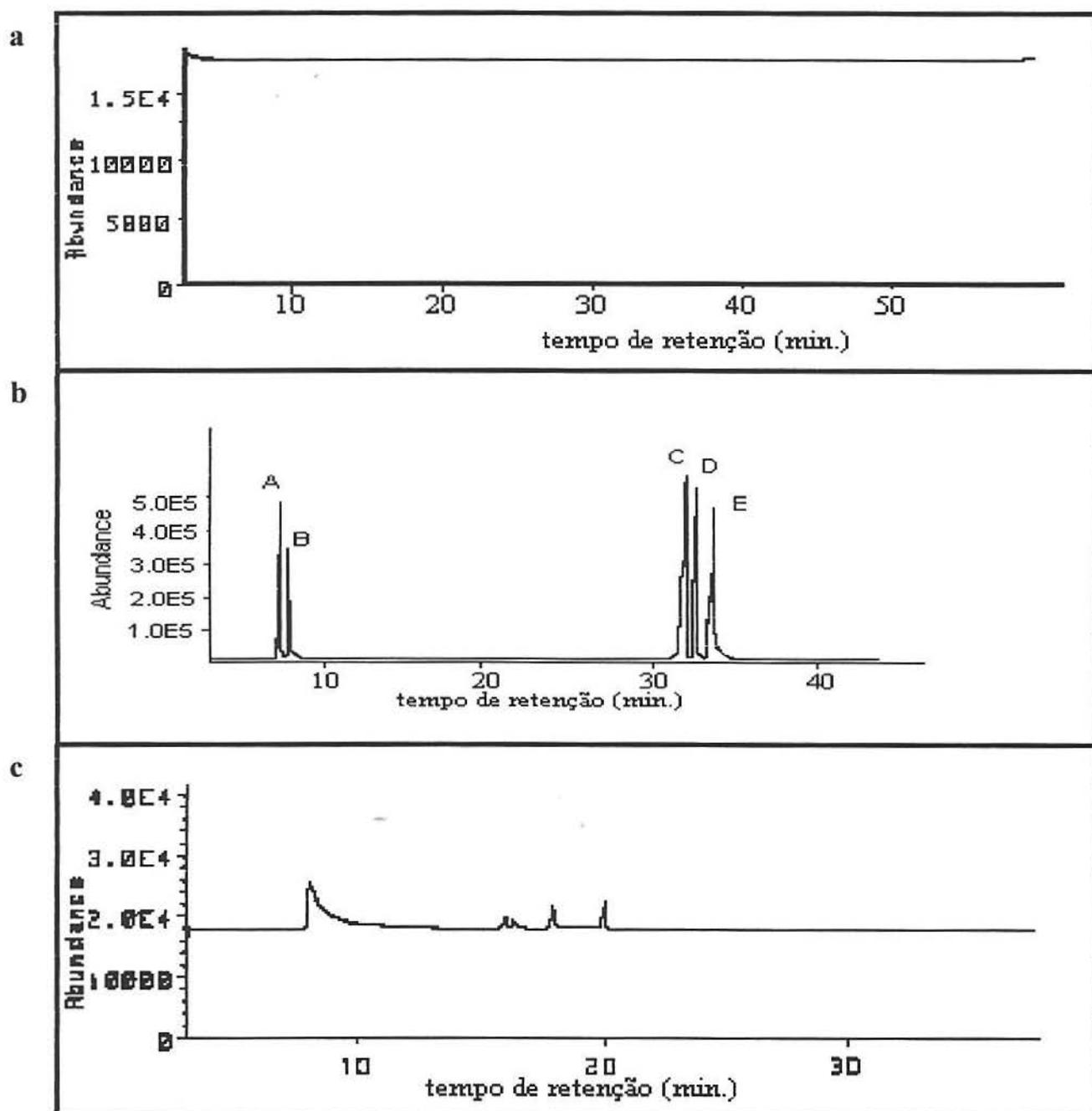


FIGURA 24: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão Fracionada Segundo o Método PLC-8

A. FRAÇÃO 5

B. FRAÇÃO 6

C. FRAÇÃO 7

A Figura 25 apresenta os cromatogramas pelo monitoramento dos íons para as frações de ácidos + neutros, bases, bases' (fração obtida pela passagem de mais 50 ml do eluente DCM através da coluna de sílica modificada com KOH) e bases'' (fração obtida pela passagem dos 50 ml de hexano na coluna de sílica modificada com HCl), para o procedimento proposto (SiO₂/HCl). Percebe-se que a retenção das bases na coluna com sílica modificada com HCl foi satisfatória pois só aparecem picos no cromatograma correspondente à fração básica.

A avaliação do fracionamento cromatográfico com resina de troca iônica e por extração ácida, devido a problemas técnicos, foi realizada por cromatografia gasosa com detector de Ionização de Chama, conforme as condições apresentadas na Tabela XV.

TABELA XV: Condições Cromatográficas para a Análise das Frações Obtidas Na Extração Ácida e na Cromatografia de Troca Iônica

equipamento	HP 5980, série II
coluna	HP 1 (50 m X 0,2 mm)
Temperatura do Injetor	300 °C
Temperatura do Detector	300 °C
Temperatura da Coluna	80 °C - 2 °C/min - 300 °C (5 min)
Pressão na Cabeça da Coluna	15 PSI
Gás de Arraste	Hidrogênio Ultra-puro
Injeção	Splitless

A Figura 26 apresenta os cromatogramas para a mistura padrão (a) e para as frações de bases(b) e ácidos + neutros(c) obtidas por extração ácida. Percebe-se que a separação das bases não é satisfatória pois aparecem as bases mais pesadas na fração de ácidos + neutros.

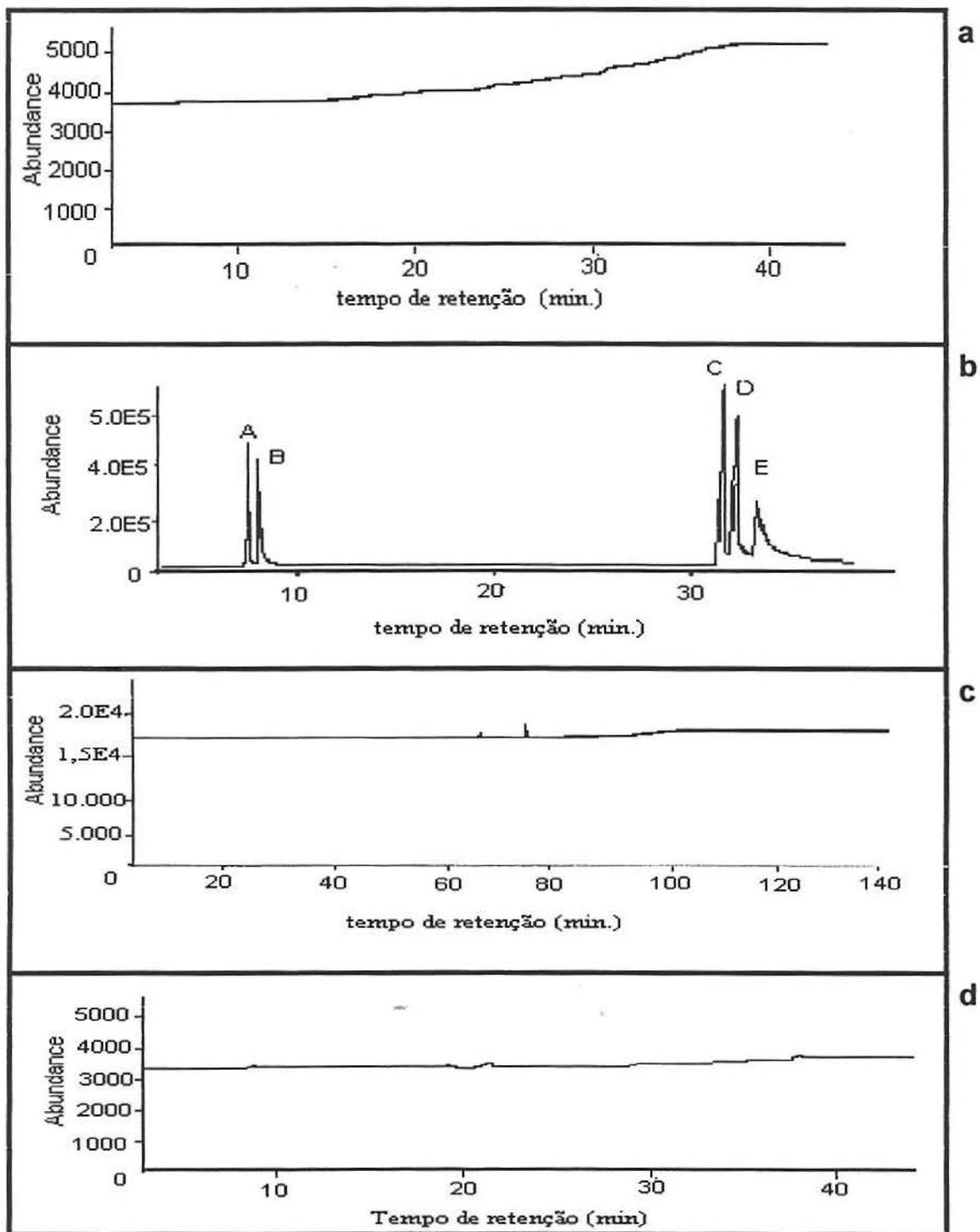


FIGURA 25: Cromatograma pelo Monitoramento de Íons da Mistura Padrão Fracionada Segundo o Método Usando Sílica Modificada Com HCl
 a. ÁCIDOS + NEUTROS b. BASES c. BASES' d. BASES''

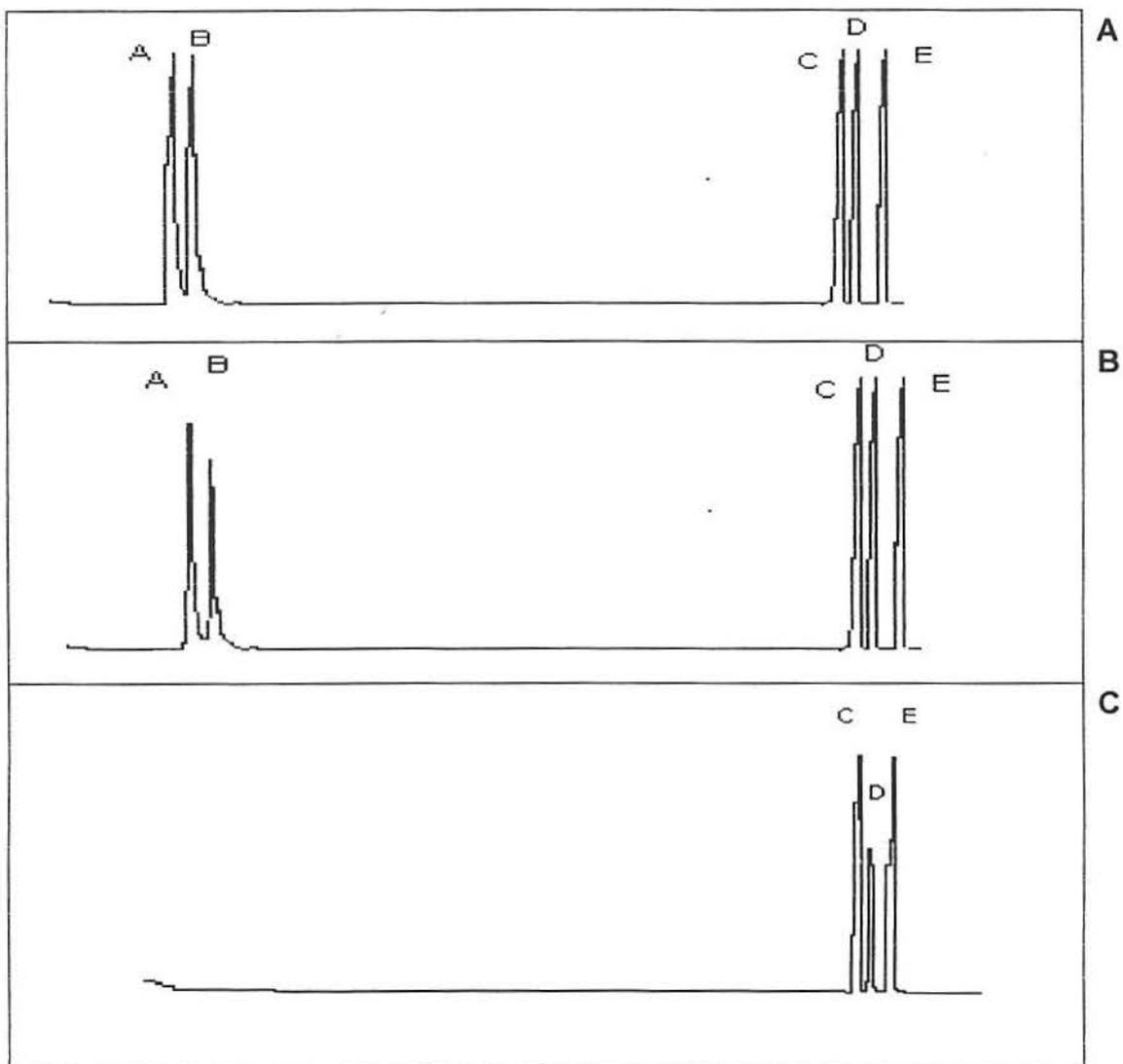


FIGURA 26 Cromatograma da Mistura Padrão e das Frações Obtidas por Extração Ácida

(A) MISTURA PADRÃO (B) BASES (C) ÁCIDOS + NEUTROS

A Figura 27 apresenta os cromatogramas para as frações de neutros (a) e bases (b) obtidas por Cromatografia de Troca Iônica. Percebe-se que a separação das bases também não é satisfatória pois aparecem as bases mais pesadas na fração de ácidos + neutros, além de terem desaparecidos os picos correspondentes às bases mais leves, podendo ter ocorrido retenção irreversível na coluna.

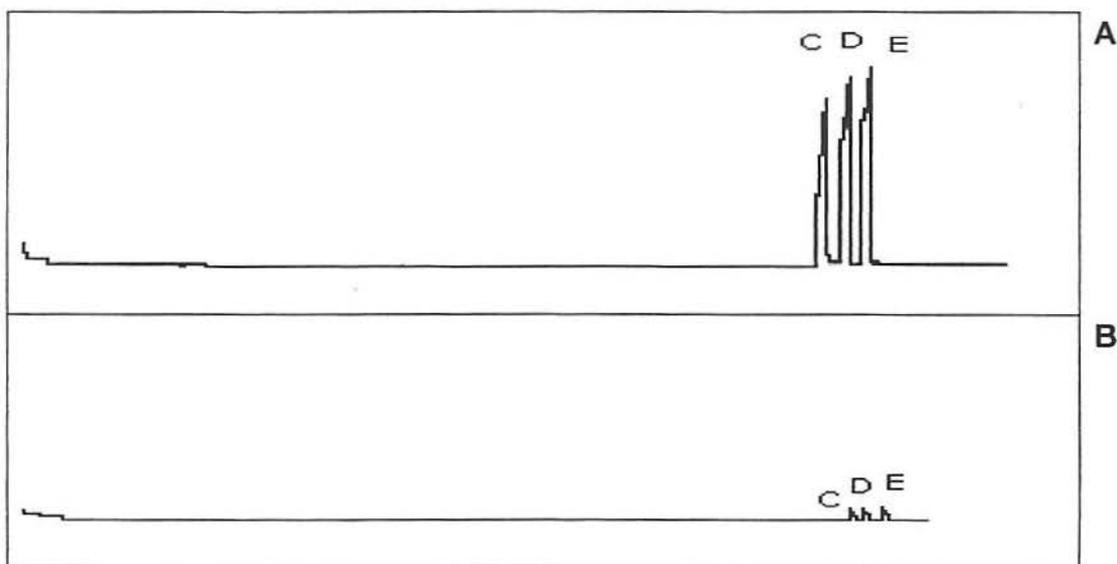


FIGURA 27. Cromatograma das Frações Obtidas por Cromatografia de Troca Iônica (A) BASES (B) NEUTROS

Para avaliar a recuperação dos compostos nitrogenados básicos, obtidos através das diferentes metodologias, diluíram-se as frações básicas obtidas em cada triplicata dos procedimentos usando a mistura padrão, de tal forma a obter-se uma mistura a 200 ppm. Acrescentou-se bifenila a 100 ppm como padrão interno e cromatografou-se no sistema usando detector de Ionização de Chama, nas condições citadas na Tabela XV. Cada injeção foi repetida pelo menos três vezes, em cada triplicata dos procedimentos para que se tivesse a repetibilidade do método. Foram comparadas as razões de área (composto desejado/padrão interno) de cada fração básica isolada, com a mistura dos padrões sem sofrer qualquer fracionamento.

A Tabela XVI apresenta a recuperação para cada composto nas três metodologias estudadas, enquanto que a Tabela XVII apresenta a recuperação segundo o número de anéis aromáticos dos compostos analisados.

TABELA XVI: COMPARAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS ATRAVÉS DAS TRÊS METODOLOGIAS PROPOSTAS, APLICADAS A UMA MISTURA PADRÃO A 200 ppm

padrões	MISTURA PADRÃO		EXTRAÇÃO ÁCIDA			CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA			CROMATOGRAFIA COM SiO ₂ /HCl		
	A _i /A _{Pi}	desvio padrão	A _i /A _{Pi}	desvio padrão	recuperação (%)	A _i /A _{Pi}	desvio padrão	recuperação (%)	A _i /A _{Pi}	desvio padrão	recuperação (%)
A	2,38	0,22	0,34	0,08	14,30	0,00	0,00	0,00	0,77	0	32,40
B	2,44	0,17	0,12	0,01	5,00	0,00	0,00	0,00	1,06	0,03	43,40
C	3,00	0,31	1,23	0,12	41,00	1,42	0,34	47,30	2,45	0,03	81,70
D	2,48	0,28	1,91	0,07	77,00	1,80	0,33	60,00	2,09	0,02	84,30
E	2,86	0,26	2,45	0,04	85,70	2,15	0,43	71,70	2,83	0,03	98,60

TABELA XVII: COMPARAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS ATRAVÉS DAS TRÊS METODOLOGIAS PROPOSTAS, CONFORME O NÚMERO DE ANÉIS AROMÁTICOS

MÉTODO	RECUPERAÇÃO (%)	
	DOIS ANÉIS	TRÊS ANÉIS
EXTRAÇÃO ÁCIDA	9,54	67,00
CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA	0,00	64,40
CROMATOGRAFIA COM SÍLICA MODIFICADA	40,00	88,40

Dentre os métodos aplicados, aquele que utiliza a sílica modificada com HCl apresenta os melhores níveis de recuperação para todos os compostos, confirmando os dados apresentados nas Figuras 15, 16 e 17. A menor recuperação apresentada pelos compostos mais leves deve ser resultado de perdas nas etapas de concentração das frações.

V.2.2. ANÁLISE DAS FRAÇÕES: APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS ÀS AMOSTRAS REAIS:

V.2.2.1. DISTRIBUIÇÃO EM MASSA:

V.2.2.1.1. FRACIONAMENTO PLC-8:

A Tabela XVIII apresenta os resultados em termos de distribuição em massa para o fracionamento das amostras usando o método PLC-8. A FIGURA 28 apresenta um gráfico de barras visando facilitar a comparação entre as diferentes amostras.

TABELA XVIII: Distribuição em Massa para o Fracionamento PLC-8

amostra	FRAÇÕES(*)			
	(F1 + F2) %	(F3 + F4 + F5) %	F6 %	(F7 + F8) %
alcatrão UM	0,5	31,5	43,8	24,2
alcatrão ELI	5,4	12,1	62,7	11,8
óleo de xisto	26,4	18,7	30,2	5,4
EFS	1,5	6,7	70,1	20,8

(*) resultado de pelo menos três repetições

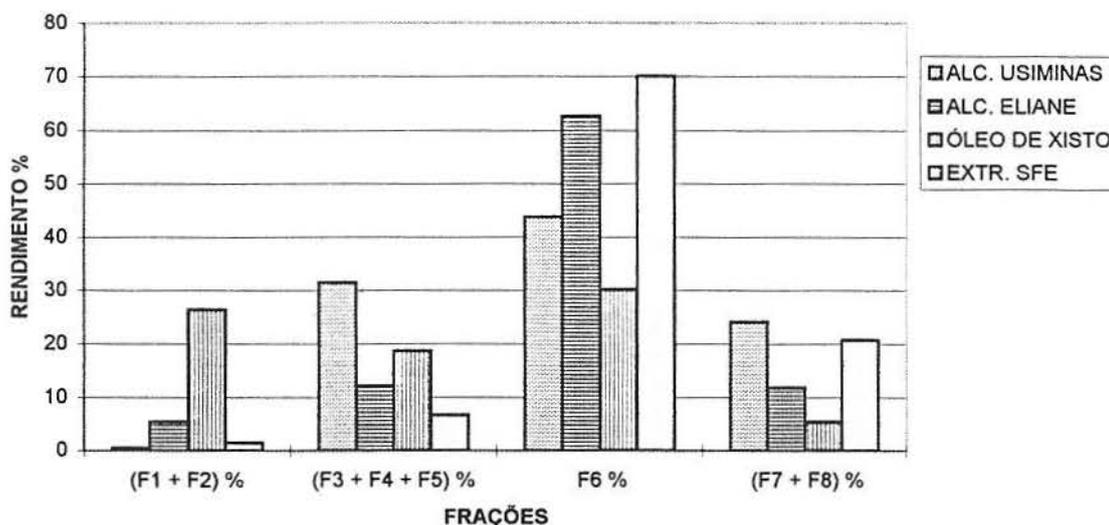


FIGURA 28: Gráfico Comparativo para a Distribuição em Massa Obtida no Fracionamento PLC-8

Pode-se observar claramente a relação entre o processo pelo qual a amostra foi produzida e a distribuição das classes químicas dos compostos presentes. Em um extremo tem-se o Alcatrão Usiminas, produzido a temperatura mais alta, apresentando altos valores para as frações F3, F4 e F5, indicando elevados níveis de compostos aromáticos, asfaltenos e asfaltóis, e baixos níveis de compostos mais leves, F1 e F2. Em outro extremo encontra-se o óleo de xisto, sendo a amostra que apresenta maior teor de compostos leves.

Todas as amostras apresentam teores bastante elevados de resinas, justificando, pois, o fracionamento posterior das mesmas.

V.2.2.1.2. FRACIONAMENTO DAS RESINAS:

As resinas obtidas no procedimento anterior foram submetidas a novo fracionamento visando o isolamento das bases, usando três técnicas distintas: extração ácida (EA), fracionamento com sílica modificada com HCl (SiO₂/HCl) e fracionamento com resina de troca iônica (CTI). Os resultados em termos de rendimento em massa estão apresentados na Tabela XIX.

Devido a pequena quantidade obtida da amostra por extração com fluido supercrítico, esta foi submetida apenas ao fracionamento com SiO₂/HCl.

TABELA XIX: Distribuição em Massa para a Extração de Bases a partir das Resinas, Usando Três Diferentes Métodos de Fracionamento

amostras	frações	percentual em massa (*)		
		EA	SiO ₂ /HCl	CTI
alcatrão USIMINAS	bases	0,33	4,3	3,4
	ácidos	-----	-----	8,2
	neutros	-----	-----	25,6
	ácidos+neutros	-----	29,5	33,8
alcatrão ELIANE	bases	0,54	4,4	2,8
	ácidos	-----	-----	40,3
	neutros	-----	-----	8,3
	ácidos+neutros	-----	34,5	48,6
óleo de XISTO	bases	0,44	3,7	3,2
	ácidos	-----	-----	17,1
	neutros	-----	-----	10,7
	ácidos+neutros	-----	12,3	27,8
extrato de Fluído Supercrítico	bases	-----	3,5	-----
	ácidos	-----	-----	-----
	neutros	-----	-----	-----
	ácidos+neutros	-----	34,5	-----

(*) valores obtidos após pelo menos três repetições, em relação a amostra original

Para facilitar a visualização e a comparação entre os teores de bases para cada amostra em cada um dos métodos usados, a Figura 29 apresenta um gráfico de barras.

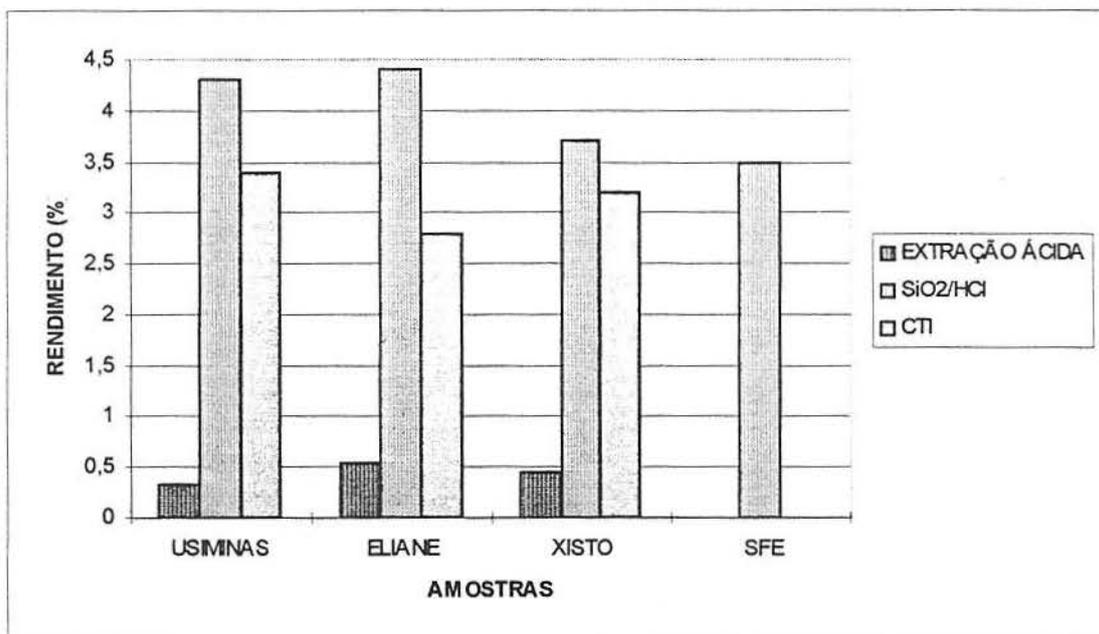


FIGURA 29: Gráfico Comparativo para a Distribuição em Massa das Bases nos Três Processos de Fracionamento

Estes dados indicam que o método proposto apresenta-se satisfatório, com rendimento em bases equivalente à extração com resina de troca iônica e bastante superior ao obtido na extração aquosa ácida.

A partir destes resultados e somados aos obtidos com a mistura padrão, decidiu-se realizar as próximas análises apenas com o extrato obtido via cromatografia líquida com sílica modificada com HCl.

V.2.2.2. ANÁLISE ELEMENTAR DAS FRAÇÕES:

As Figuras 30(A), (B), (C), (D) apresentam os gráficos da variação no teor de Nitrogênio durante as etapas de fracionamento para a obtenção das bases nitrogenadas. Foram analisadas as amostras iniciais, a fração F6, os ácidos + neutros e as bases obtidas no fracionamento com SiO₂/HCl, para cada uma das quatro amostras estudadas.

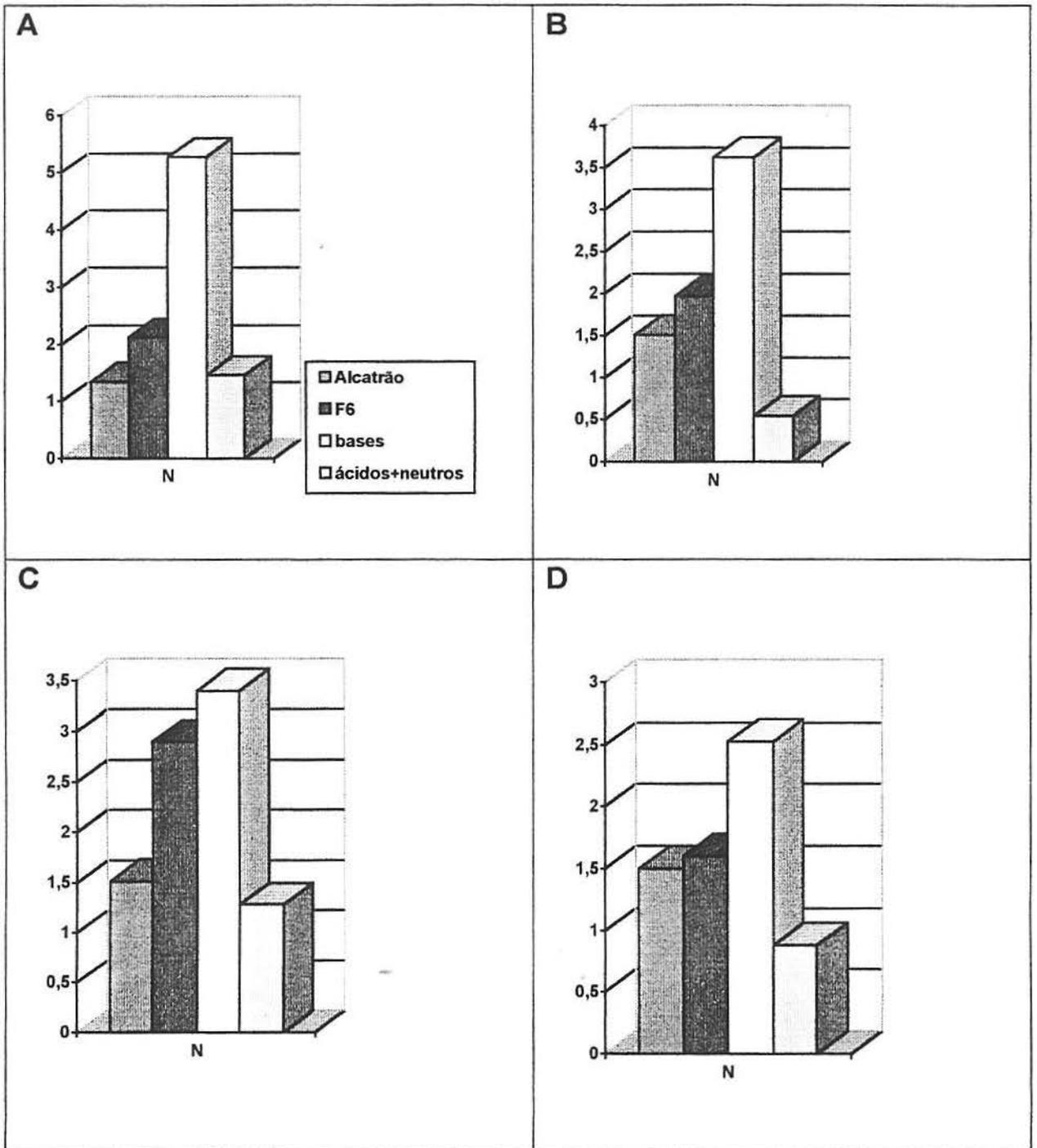


FIGURA 30: Variação dos Teores de Nitrogênio(%) para as Frações da cada Amostra Estudada: (A) Alcatrão Usiminas; (B) Alcatrão Eliane; (C) Óleo de Xisto; (D) Extrato Supercrítico

Observando o perfil dos gráficos é possível verificar o aumento do teor de nitrogênio na fração F6 em relação às amostras originais. Da mesma forma, ocorre um nítido aumento deste teor na fração básica, comprovando a seletividade do processo de fracionamento.

V.2.2.3. INFRAVERMELHO:

As Figuras 31, 32, 33 e 34 apresentam os espectros de Infravermelho das frações de Resinas, Ácidos + Neutros e Bases, para os alcatrões Eliane, Usiminas, Óleo de Xisto e Extrato Supercrítico, obtidos no fracionamento com sílica modificada. Assim como no caso da comparação entre os alcatrões originais, poucas informações podem ser obtidas a partir da análise destas Figuras.

Pode-se salientar apenas a presença de bandas características de ligações C-H (saturadas e aromáticas), modos vibracionais do anel aromático e ligações O-H nas três amostras.

A intensa banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} para o as frações de ácidos+neutros, para todas as amostras, confirma a presença majoritária de fenóis nas mesmas.

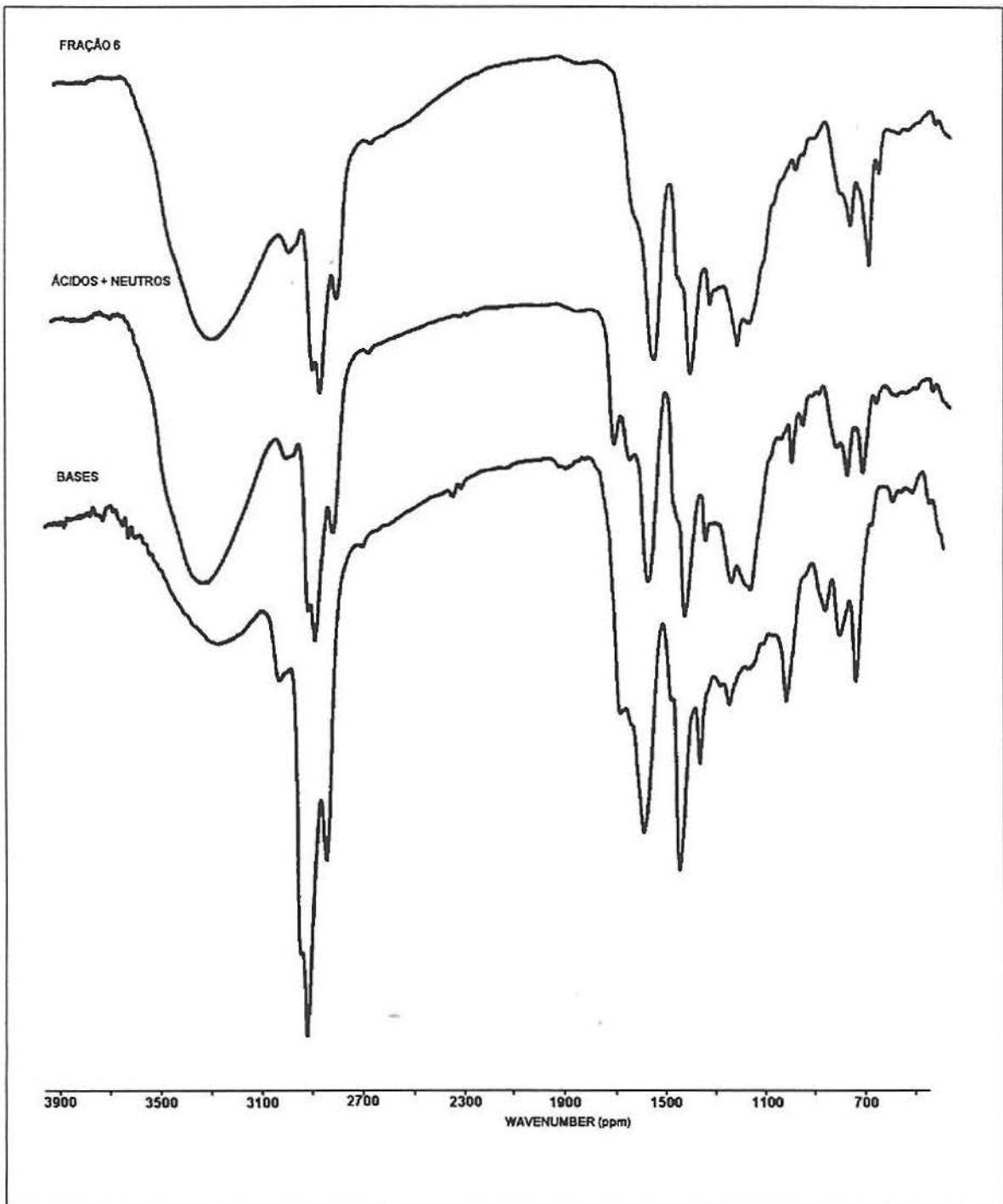


FIGURA 31: Comparação Entre os Espectros de Infravermelho para as Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para o Alcatrão Eliane

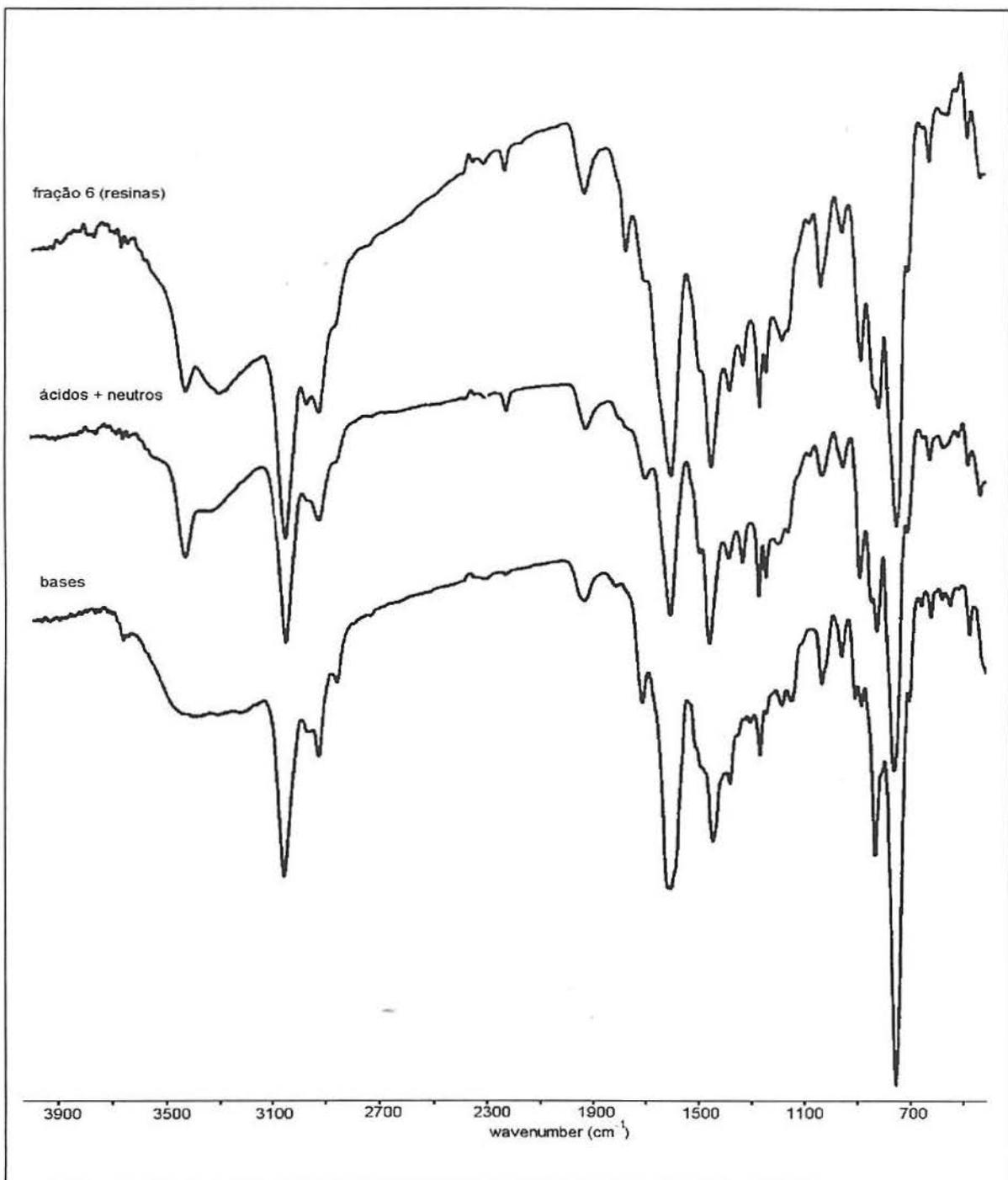


FIGURA 32: Comparação Entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para o Alcatrão Usiminas

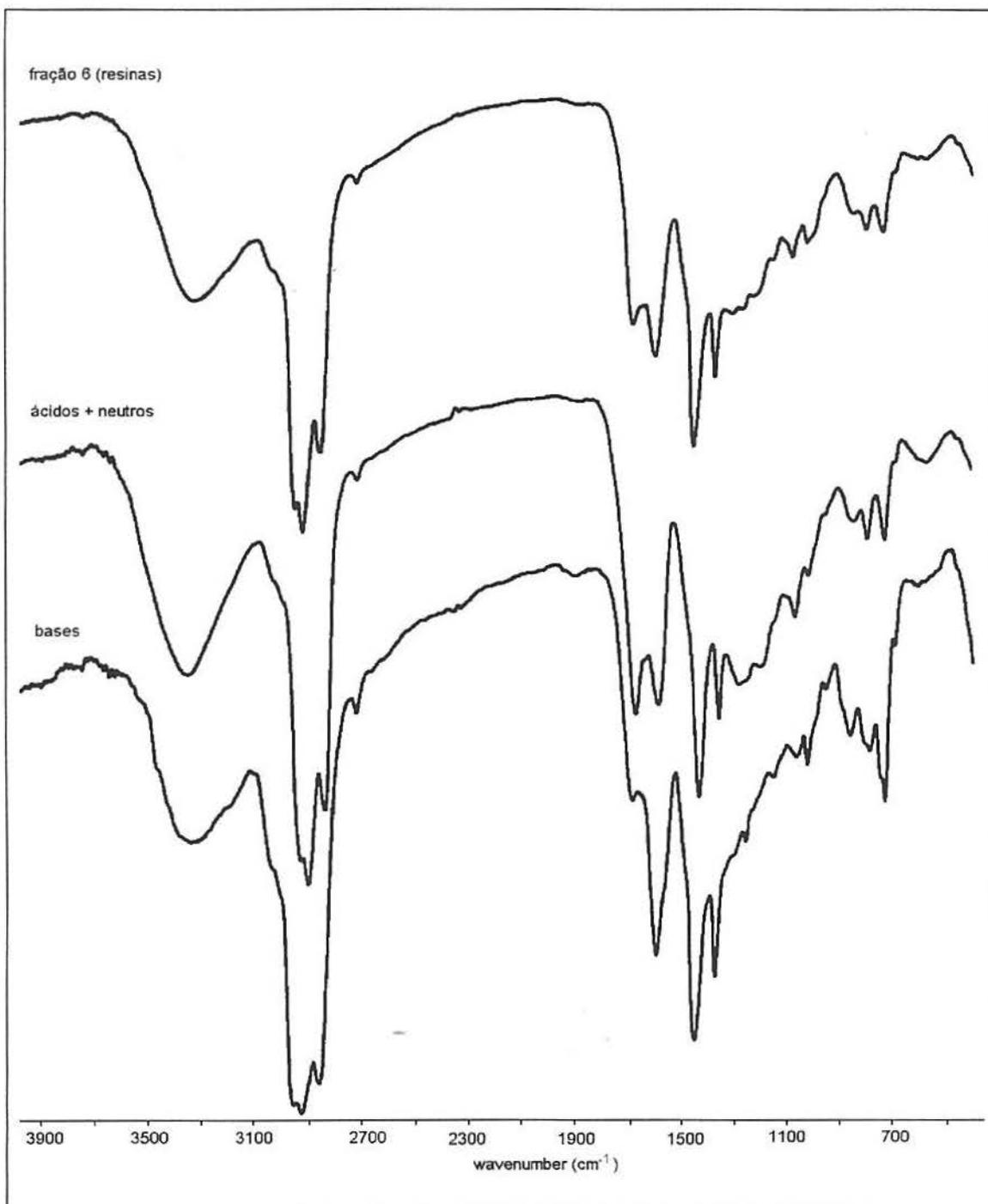


FIGURA 33: Comparação Entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para o Óleo de Xisto

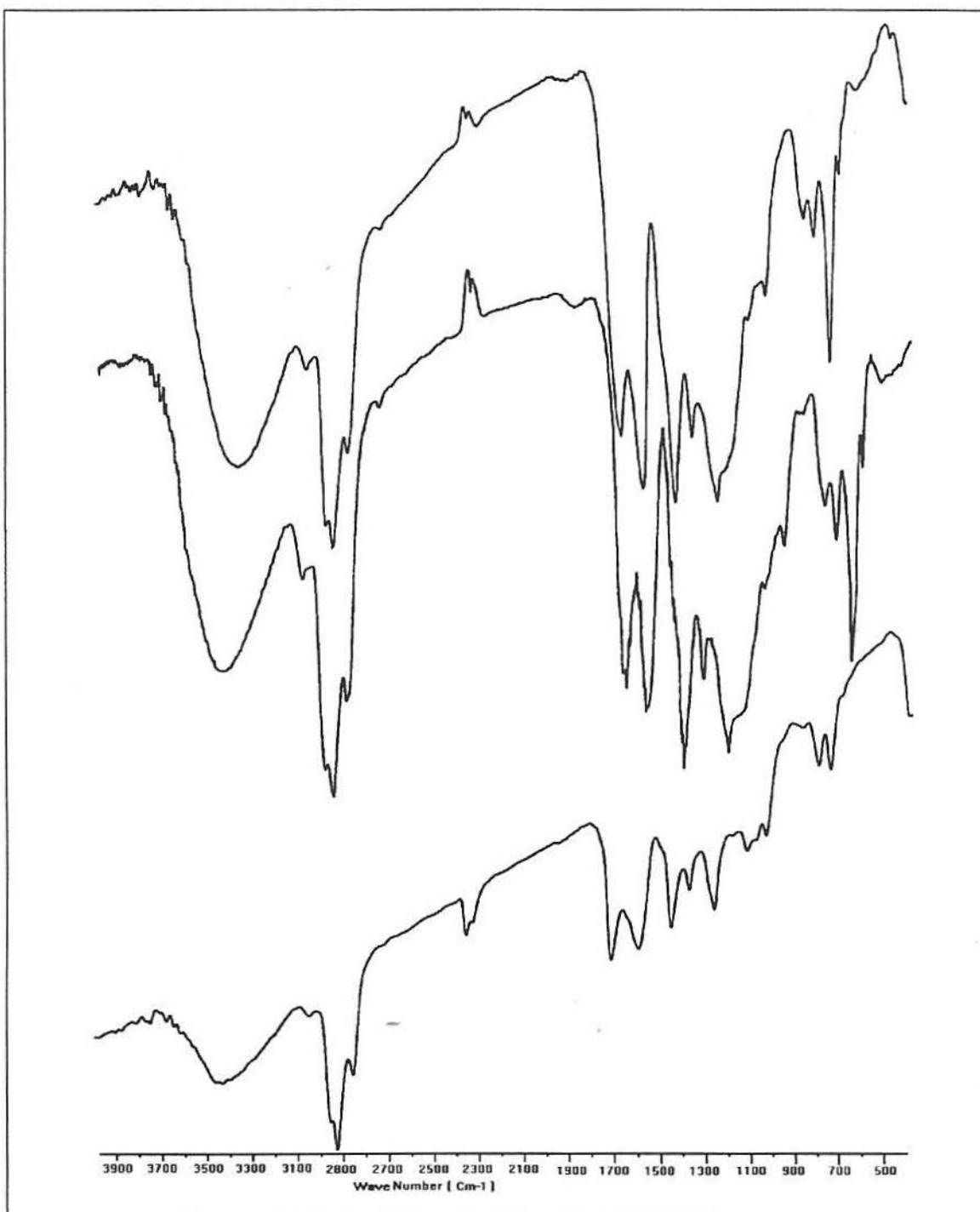


FIGURA 34: Comparação Entre os Espectros de Infravermelho das Três Frações Obtidas Usando Sílica Modificada para o Extrato Supercrítico

V.2.2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS:

As FIGURAS 35, 36, 37 e 38 apresentam os Cromatogramas pelo Monitoramento de Íons (modo SIM) para as frações básicas extraídas das resinas dos alcatrões Usiminas, Eliane, Óleo de Xisto e Extrato Supercrítico, usando a metodologia proposta (SiO_2/HCl).

Os picos assinalados nestas Figuras encontram-se tentativamente identificados nas Tabelas XX, XXI, XXII e XXIII, respectivamente. A completa identificação não foi possível devido à inexistência de padrões disponíveis comercialmente, de tal forma que a identificação realizada neste trabalho, foi apenas pela comparação com dados da biblioteca de espectros do Espectrômetro de Massas.

A análise destas figuras e tabelas permite que se conclua que a técnica é adequada para a extração de bases nitrogenadas para óleos derivados de combustíveis líquidos. As benzoquinolinas e seus derivados são predominantes em todas as amostras analisadas, sendo que, no óleo de xisto aparecem compostos mais leves, como quinolinas e indóis.

Estes compostos apresentam características mutagênicas e carcinogênicas bastante estudadas, indicando a necessidade de cuidados especiais com o manuseio e processamento das amostras originais.

Por outro lado, muitos compostos orgânicos importantes na indústria Química e Farmacêutica são produzidos a partir destes compostos (conforme citado no ítem III.5.3), indicando a possibilidade de uso deste material como matéria prima industrial.

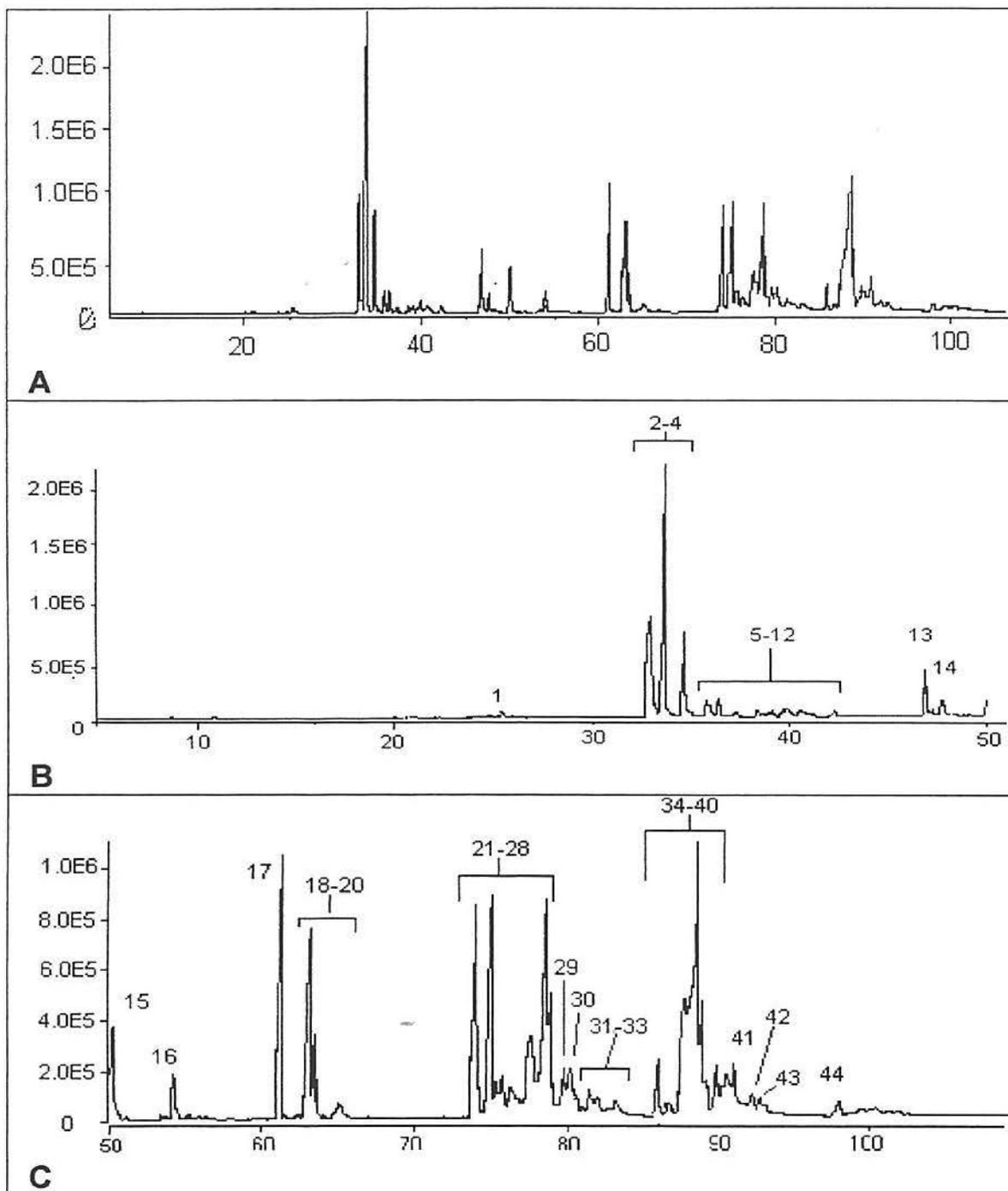


FIGURA 35: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Alcatrão Usiminas

(A) Cromatograma Completo (B) Primeiros 50 minutos

(C) Últimos 60 minutos

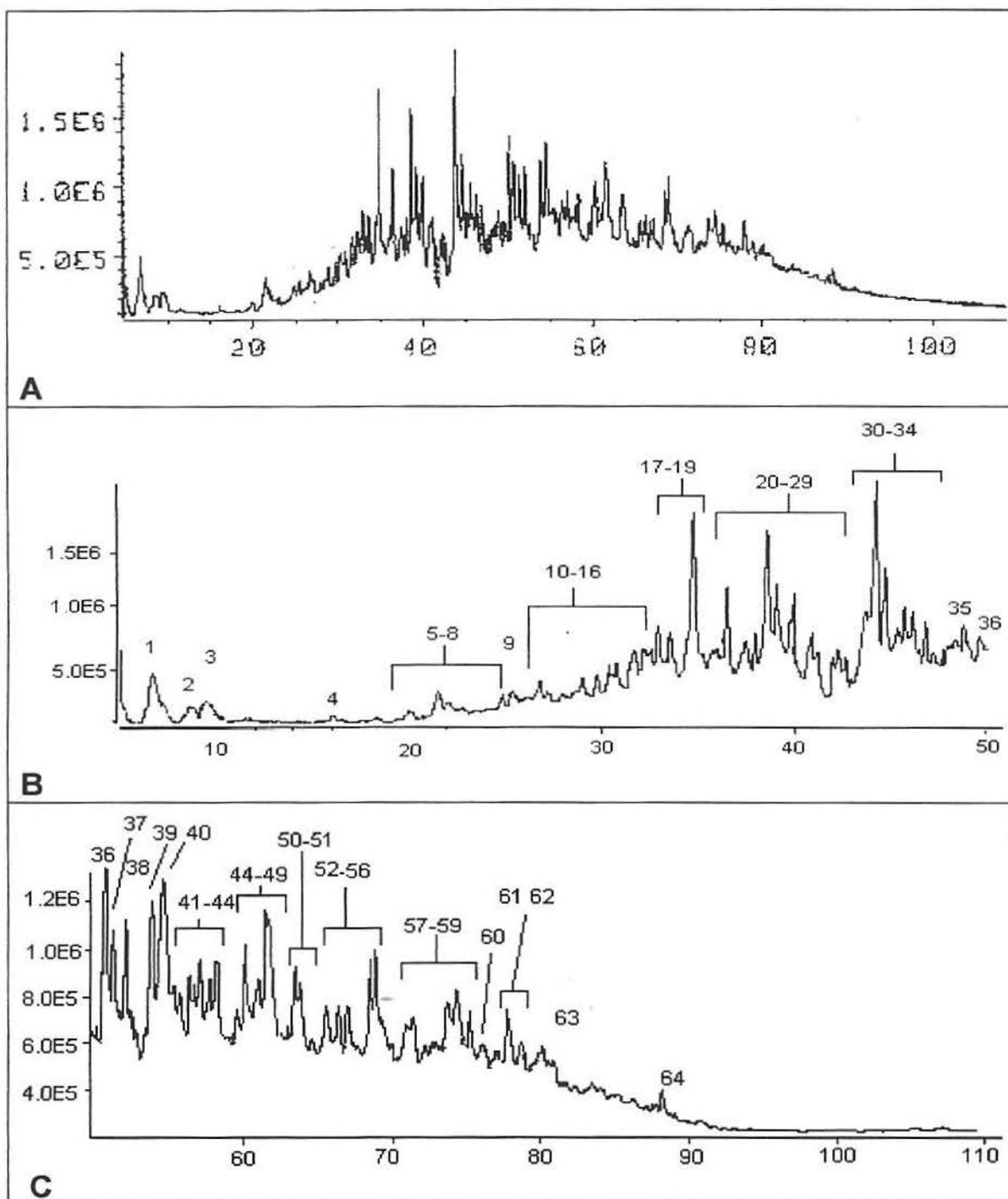


FIGURA 36: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Alcatraz Eliane
(A) Cromatograma Completo (B) Primeiros 50 minutos
(C) Últimos 60 minutos

**TABELA XX: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 35
Via Biblioteca NBS**

pico	m/z	Fórmula molecular	Composto
1	167	C ₁₁ H ₉ N	carbazol
2-4	179	C ₁₃ H ₉ N	benzo quinolina
5-12	193	C ₁₄ H ₁₁ N	C1-benzo quinolina
13-15	203	C ₁₅ H ₉ N	azapireno/azafluoranteno
16	217	C ₁₆ H ₁₁ N	C1- azapireno/azafluoranteno
17-20	229	C ₁₇ H ₁₁ N	dibenzo quinolina
21-28,30	253	C ₁₉ H ₁₁ N	azabenzopireno
29,31-33	267	C ₂₀ H ₁₃ N	C1- azabenzopireno
34-41	279	C ₂₀ H ₁₃ N	dibenzoacridina
42,43	293	C ₂₂ H ₁₅ N	C1-dibenzoacridina
44	303	C ₂₄ H ₁₃ N	azadibenzopireno

**TABELA XXI: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 36
Via Biblioteca NBS**

pico	m/z	Fórmula molecular	Composto
1	107	C ₇ H ₇ N	C2-piridina
2	121	C ₈ H ₉ N	C3-piridina
3	129	C ₉ H ₇ N	quinolina
4	157	C ₁₁ H ₁₁ N	C2-quinolina
5-8	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C3-quinolina
9	167	C ₁₁ H ₉ N	carbazol
10-16	183	C ₁₃ H ₁₁ N	C2-fenilpiridina
17-19	179	C ₁₃ H ₉ N	benzo quinolina
20-29	193	C ₁₄ H ₁₁ N	C1-benzo quinolina
30-34	207	C ₁₅ H ₁₃ N	C2-benzo quinolina
35,37,38	221	C ₁₆ H ₁₅ N	C3-benzo quinolina
36	203	C ₁₅ H ₉ N	azapireno/azafluoranteno
39,40	217	C ₁₆ H ₁₁ N	C1- azapireno/azafluoranteno
41-44	235	C ₁₇ H ₁₇ N	C4- benzoquinolina
45-49	231	C ₁₇ H ₁₃ N	C2-azapirena/azafluoranteno
50-51	229	C ₁₇ H ₁₁ N	dibenzo quinolina
52-56	243	C ₁₈ H ₁₃ N	C1-dibenzo quinolina
57-59	257	C ₁₉ H ₁₅ N	C2- dibenzo quinolina
60,63	271	C ₂₀ H ₁₇ N	C3- dibenzo quinolina
61,62	253	C ₁₉ H ₁₁ N	azabenzopireno
64	279	C ₂₁ H ₁₃ N	dibenzoacridina

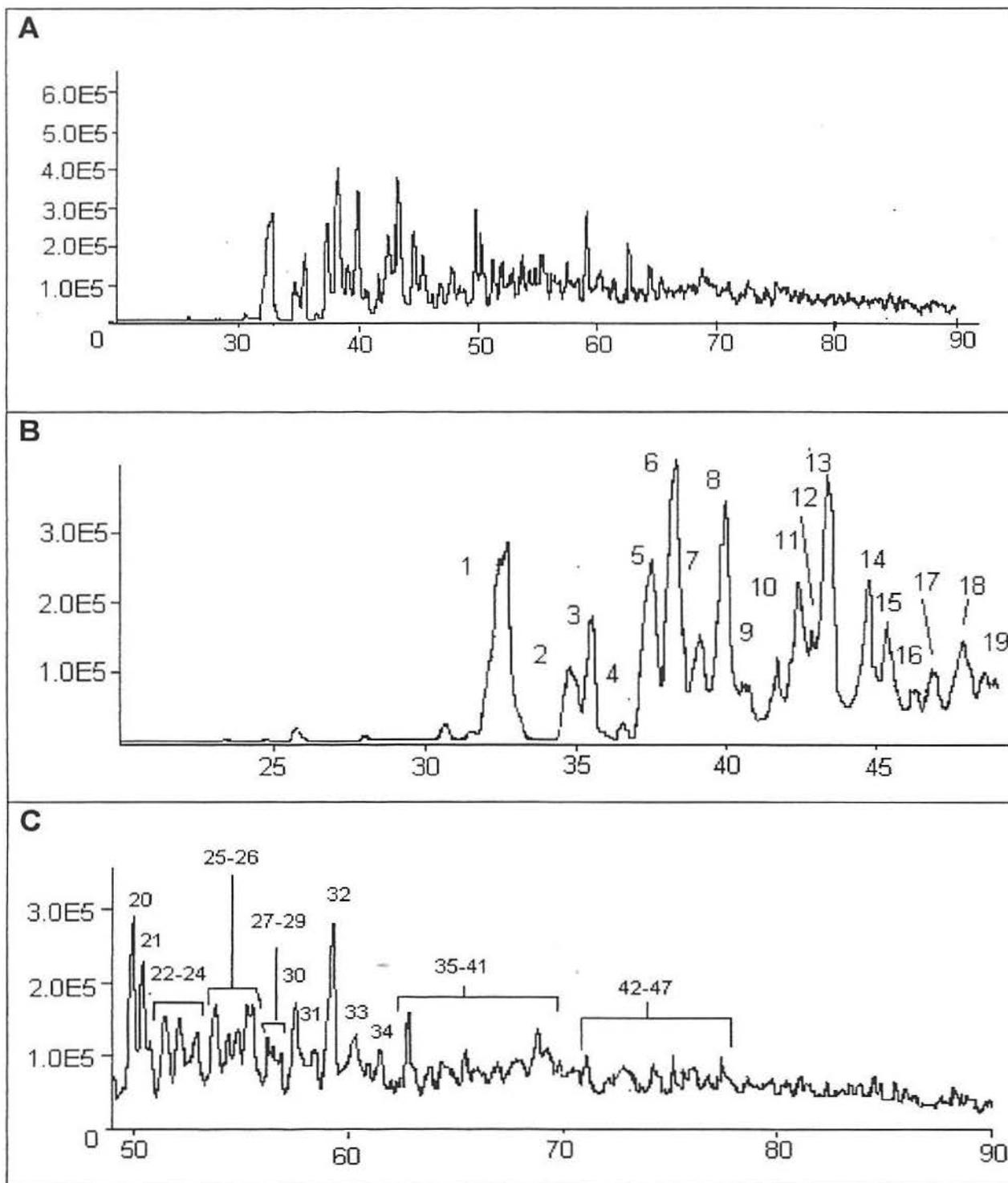


FIGURA 37: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Óleo de Xisto
(A) Cromatograma Completo **(B) Primeiros 50 minutos**
(C) Últimos 40 minutos

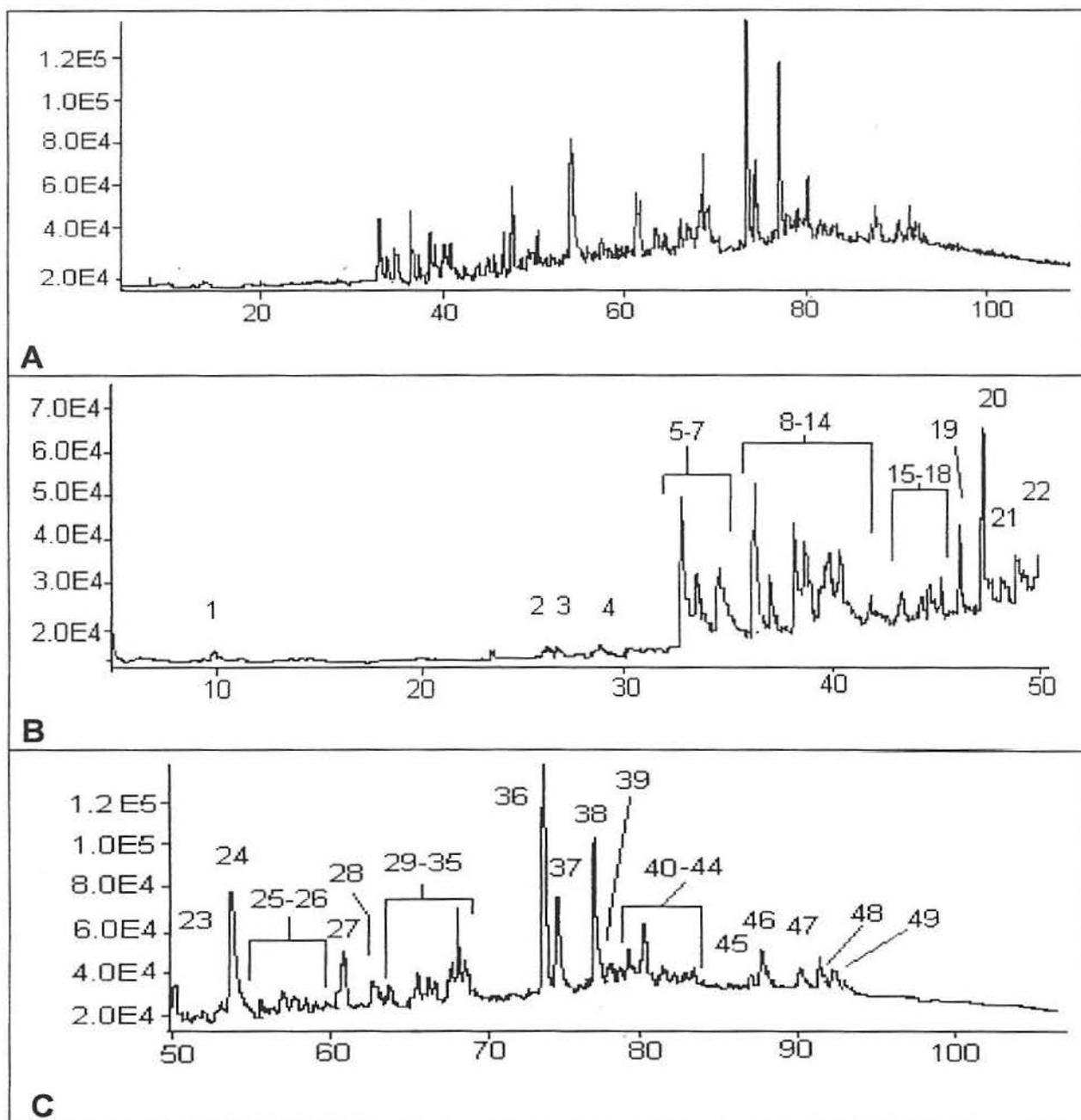


FIGURA 38: Cromatograma do Íon Total para a Fração Básica das Resinas Extraídas do Extrato Supercrítico de Carvão
(A) Cromatograma Completo **(B) Primeiros 50 minutos**
(C) Últimos 50 minutos

**TABELA XXII: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 37
Via Biblioteca NBS**

pico	m/z	Fórmula molecular	Composto
1	131	C ₉ H ₉ N	metil indol
2-4	145	C ₁₀ H ₁₁ N	C2 alquil indol
5,6	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C3 alquil quinolina
7-10	159	C ₁₁ H ₁₃ N	C3 Alquil indol
11	173	C ₁₂ H ₁₅ N	C4 Alquil indol
12-15	185	C ₁₃ H ₁₅ N	C4 Alquil quinolina
16-22	199	C ₁₄ H ₁₇ N	C5 Alquil quinolina
23-41	221	C ₁₆ H ₁₃ N	C3 benzoquinolina
42-47	235	C ₁₆ H ₁₃ N	C4 benzoquinolina

**TABELA XXIII: Identificação dos Picos Assinalados na Figura 38
Via Biblioteca NBS**

pico	m/z	Fórmula molecular	Composto
1	129	C ₉ H ₇ N	quinolina
2,3	157	C ₁₁ H ₁₁ N	C2-quinolina
4	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C3-quinolina
5-7	179	C ₁₃ H ₉ N	benzo quinolina
8-14	193	C ₁₄ H ₁₁ N	C1-benzo quinolina
15-18	207	C ₁₅ H ₁₃ N	C2-benzo quinolina
19,20	193	C ₁₄ H ₁₁ N	C1-benzo quinolina
21-23	221	C ₁₆ H ₁₅ N	C3-benzo quinolina
24	217	C ₁₆ H ₁₁ N	C1 azapireno/azafluoranteno
25,26	203	C ₁₅ H ₉ N	azapireno/azafluoranteno
27,28	229	C ₁₇ H ₁₁ N	dibenzo quinolina
29-35	243	C ₁₈ H ₁₃ N	C1-dibenzo quinolina
36-39	253	C ₁₉ H ₁₁ N	azabenzopireno
40-44	267	C ₂₀ H ₁₃ N	C1-azabenzopireno
45,46	279	C ₂₁ H ₁₃ N	dibenzoacridina
47	277	C ₂₁ H ₁₁ N	azabenzoperileno
48,49	293	C ₂₁ H ₁₅ N	C1-dibenzoacridina

VI. CONCLUSÕES

Considerando que as amostras de alcatrão, óleo de Xisto e extrato super crítico, constituem-se de misturas extremamente complexas, onde os compostos do interesse deste trabalho encontram-se em baixa concentração e grande variedade de peso molecular, os resultados nos mostram que o método proposto comportou-se de maneira excelente sendo rápido, seletivo, versátil e permitindo sua aplicação em amostras altamente viscosas. Os dados apresentados permitem que sejam emitidas as seguintes conclusões:

1. As resinas são os constituintes majoritários nas quatro amostras estudadas, confirmando dados da literatura;
2. O fracionamento via PLC-8 serviu como “clean-up” para a fração de resinas, na qual esperava-se encontrar os compostos de interesse, isolando-as dos hidrocarbonetos e dos compostos de maior polaridade e complexidade molecular;
3. O método que utiliza sílica modificada com HCl para o isolamento de bases nitrogenadas apresentou-se bastante satisfatório, com performance superior à extração aquosa ácida e Cromatografia de Troca Iônica;
4. A seletividade do método permite o isolamento de baixas quantidades de compostos básicos dispersos em misturas complexas;
5. Entre os compostos identificados em todas as amostras, destacaram-se as benzoquinolinas e seus derivados, compostos estes altamente mutagênicos e carcinogênicos, mas interessantes matérias primas industriais;
6. O alcatrão Usiminas, obtido por carbonização a alta temperatura, apresenta maior aromaticidade, compostos mais pesados e menos ramificados;

7. O óleo de Xisto apresenta compostos mais leves e mais ramificados. Estão presentes compostos indólicos, os quais são responsáveis pelo odor característicos desta amostra;
8. O alcatrão Eliane, obtido por gaseificação, ocupa uma posição intermediária entre o óleo de Xisto e o alcatrão Usiminas, tanto em peso molecular como em substituintes nos anéis;
9. O extrato Supercrítico apresenta como compostos nitrogenados básicos principalmente benzoquinolinas, destacando-se a presença de metil azapireno e benzoazapireno.

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1 H. Karan, H. M. McNair, F. M. Lanças, LC-CG, 5, 41, (1987).
- 2 R. A. Durie, Fuel, 61, 883, (1982).
- 3 H. S. Hertz, J. M. Brown, S. N. Chesler, F. R. Guenther, L. R. Hilper, W. E. May, R. M. Parris e S. A. Wise, Anal. Chem., 52(11), 1650, (1980).
- 4 F. A. Brinckman "Carvão Mineral - Nossa Maior Reserva Energética: Potencialidades e Realidades", Relatório Técnico, Conselho de Desenvolvimento Regional e Infraestrutura, 50 pp., Rio Grande do Sul, (1994).
- 5 M. L. Gorbaty, Fuel, 73(12), 1819, (1994).
- 6 D. W. Van Krevelen, Fuel, 61, 786, (1982).
- 7 I. Wender, Fuel, 64, 1035, (1985).
- 8 D. H. Bangham, "Progress in Coal Science" pg 321, Ed Butterworths Scientific Publications, London, (1950).
- 9 M. W. Haenel, Fuel, 71, 1211, (1992).
- 10 J. H. Shinn, Fuel, 63, 1187, (1984).
- 11 Informativo PETROSIX-PETROBRAS, (1996).
- 12 K. H. Altgelt, T.H.Gouw, "Chromatography in Petroleum Analysis", Cap 9,10 e 11, Ed Marcel Dekker, New York, (1979).
- 13 J. C. Afonso, J. N. Cardoso, M. A. Schmall, "Perspectivas de Aproveitamento dos Produtos e Sub Produtos do Xisto", PETROBRAS, 3, 543, (1993).
- 14 E. F. Suszczynski "Queima Direta e Gaseificação do Xisto Brasileiro" CPRM, 2^o ed, Ministério de Minas e Energia, pg. 2 - 30, Rio de Janeiro, (1981).
- 15 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 16, 3^o ed, Ed John Wiley & Sons, Inc, New York (1981).
- 16 R. H. McKee "Shale Oil" American Chemical Society, Monograph Series, New York - USA, (1925).
- 17 G. J. Pitt, G. R. Millward, "Coal and Modern Coal Processing: An Introduction", Ed Academic Press, London, (1979).
- 18 J. F. Thorpe e M. A. Whiteley, "Thorp's Dictionary of Applied Chemistry", 4^o ed., Ed Longmans, Green and Co. London, (1943).

- 19 B. Elvers, S. Hawkins e W. Russey, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", A 26, cap 1 a 7, 5^o ed., Ed. VCH, (1995).
- 20 B. Alpern, Atualidades do Conselho Nacional do Petróleo n^o 61, 69, (1978).
- 21 R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux, Anal Chem., 30(12), 1999, (1958).
- 22 H. H. Lowry, "Chemistry of Coal Utilization", 1, cap. 13 pg. 450, cap 14 pg. 485, ed John Wiley & Sons, Inc. New York, (1945).
- 23 M. A. Elliott, "Chemistry of Coal Utilization-Second Supplementary Volume, Cap 17, John Wiley & Sons, pg 1012 , New York, (1981).
- 24 D. H. Bangham, "Progress in Coal Science", Butterworths Scientific Publications, London, (1950).
- 25 K. V. Wood, "The analysis of coal-related materials using tandem mass spectrometry", Coal Science and Chemistry, Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam, (1987).
- 26 Comissão Especial do Xisto: "É Hora do Xisto", Estado do Rio Grande do Sul, Assembléia Legislativa - Diretoria de Anais, Ed. Companhia Rio Grandense de Artes Gráficas, 108 (1980).
- 27 N. Berkowitz, "Coal Science and Technology - The Chemistry of Coal", Ed. Elsevier, Amsterdam, (1985).
- 28 R. N. Shreve, J. A. Brink, Jr, "Indústrias de Processos Químicos", 4^oed, Ed Guanabara, Rio de Janeiro (1980).
- 29 F. Ponte F^o. "Gaseificadores de Leito Fixo - Análise e Modelo para Otimização de Projetos de Pesquisa", Ed do Centro Gráfico do Senado Federal, parte 1, pg 2 -10, (1988).
- 30 R. E. Droegkamp, M. Schussler, J. B. Lambert, D.F. Taylor, Encyclopedia of Chemical Technology, 22, 3^o ed, Ed John Wiley & Sons, Inc, New York, (1983).
- 31 D. Palmiere, Journal of Chemical Education, 65(10), A256, (1988).
- 32 M.D. Palmiere, Journal of Chemical Education, 66(5), A134, (1989)
- 33 J. R. Kershaw, Fuel, 65, 125, (1986)

- 34 S. R. P. da Rocha, J. V. de Oliveira, S. G. d'Ávila, D. M. Pereira and F. M. Lanças, Fuel, **76(1)**, 93, (1997).
- 35 I. J. Barnabas, J. R. Dean, S. P. Owen, Analyst **119**, 2381, (1994).
- 36 C. Dariva, J. V. Oliveira, M. G. R. Vale and E. B. Caramão, Fuel, **76(7)**, 585, (1997).
- 37 S. B. Hawthorne, D. J. Miller, Anal. Chem., **59**, 1705, (1987).
- 38 S. B. Hawthorne Anal. Chem., **62(11)**, 633A, (1990).
- 39 R. Morrison, R. Boyd, "Química Orgânica" 11^o ed, Ed Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1994).
- 40 N. L. Allinger, "Química Orgânica", 2^o edição, Ed Guanabara, (1978).
- 41 C. R. Noller, "Química de los Compuestos Organicos, 2^o ed, Ed Medico-Quirurgica, Buenos Aires, (1968).
- 42 N. S. Wales, J. Proc. Royal. Soc. **82**, 96, (1948).
- 43 W. Flaig, Chemical Geology, **3**, 161, (1968).
- 44 K. D. Bartle, D. L. Perry e S. Wallace, "The functionality of nitrogen in coal and derived liquids: An XPS study". Rouldc Symposia on Coal Science/Coal Characterisation for Conversion Processes 1986, Ed Elsevier, Amsterdam, (1987).
- 45 J. C. Schmitter, I. Ignatiadis e G. Guiochon, Journal of Chromatography, **248**, 203, (1982).
- 46 P. Burchill, A. A. Herod e E. Pritchard, Journal of Chromatography, **246**, 271, (1982).
- 47 P. Burchill. A. A. Herod, J. P. Mahon e E. Pritchard, Journal of Chromatography, **279**, 9, (1983).
- 48 S. C. Ruckmick e R. J. Hurtubise, Journal of Chromatography, **392**, 277, (1987).
- 49 P. Burchill, A. A Herod e E. Pritchard, Fuel, **62**, 11, (1983).
- 50 P. Burchill, A. A. Herod e E. Pritchard, Fuel, **62**, 22, (1983).
- 51 J. C. Afonso, J. N. Cardoso, M. A. Schmall, Anais do 6^o Seminário Brasileiro de Catálise, **298**, (1993).

- 52 C Costa Neto, M. P. Pinto, H. I. Nakayama, Anais Acad. Bras. Ciências, 59(3), (1987).
- 53 L. Chan, J. Ellis e T. Crisp, Journal of Chromatography, 292, 355, (1984).
- 54 F.-F. Shue e T. F. Yen, Anal. Chem., 53, 2081, (1981).
- 55 J. F. McKay, J. H. Weber, D. R. Latham, Anal. Chem., 48(6), 891, (1976).
- 56 R. E. Droegkamp, M. Schussler, J. B. Lambert, D. F. Taylor, Encyclopedia of Chemical Technology, 19, 3^o ed, Ed John Wiley & Sons, Inc, New York, 532, (1983).
- 57 L. R. Junior, G.O. Neto, L.T. Kubota, Química Nova 20 (5), 519, 1997
- 58 R. E. Lenga, "The Sigmas Aldrich-Library of Chemical Safety" Data, 2^o ed 1 e 2 Ed Sigma-Aldrich Corporation, (1988)
- 59 P. Burchill, A. A. Herod, J. P. Mahon e E. Pritchard, Journal of Chromatography, 265, 239, (1983).
- 60 P. H. Howard, "Handbook of Environmental-Fate and Exposure Data-For Organic Chemicals", Lewis Publishers, 3^o ed, (1991).
- 61 J. Mao, C. R. Pacheco, D. D. Traficante and W. Rosen, Fuel, 74(6), 880, (1995).
- 62 M. R. Guerin, C.-H. Ho, T. K. Rao, B. R. Clark, and J. L. Epler, Environmental Research, 23, 42, (1980).
- 63 C.-H. Ho, B. R. Clark, M. R. Guerin, B. D. Barkenbus, J. L. Epler, Mutation Research, 85, 335, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, (1981).
- 67 B. W. Wilson, M. R. Peterson, R. A. Pelroy and J. T. Cresto, Fuel, 60, 289, (1981).
- 65 P. C. Uden, A. P. Carpenter, Jr., H. M. Hackett, D. E. Henderson e S. Siggia, Anal Chem, 51(1), 38, (1978).
- 66 K. H. Altgelt, T. H. Gouw, "Chromatography in Petroleum Analysis" Cap 9,10 e 11, Ed Marcel Dekker, New York, (1979).
- 67 R. Rosset, M. Caude, J. C. Escalier, C. Bollet, Journal of Chromatography, 167, 125, (1978).
- 68 M. G. Strachan, R. B. Thons, Anal. Chem., 58, 312, (1986).

- 69 M. V. Cases, A. G. Hens, "Técnicas Analíticas de Separacion", cap 15, 16, 17, 18, Reverté, Barcelona, (1990).
- 70 A. D. Bianco, M. Zaninelli, E. Girardi, Fuel, **66**, 83, (1987).
- 71 J. M. Schmitter, H. Colin, J. L. Excoffier, P. Arpino, G. Guiochon, Anal. Chem., **54**, 769, (1982).
- 72 Caramão E. B., L. M. F. Gomes, A. Bristoti, F. M. Lanças, Fuel Science and Technology Int'l, **8(3)**, 173, (1990).
- 73 E. B. Caramão, L. M. F. Gomes, A. Bristoti, L. F. Lanças, Fuel Science and Technology Int'l, **8(8)**, 881, (1990).
- 74 E. B. Caramão, "Caracterização Química de Alcatrão de Carvão" Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, (1991).
- 75 F. Merli, M. Novotny e M. L. Lee, Journal of Chromatography, **199**, 371, (1980).
- 76 L. R. Snyder e B. E. Buell, Anal. Chem., **40(8)**, 1295, (1968).
- 77 L. R. Snyder, B. E. Buell, H. E. Howard, Anal Chem, **40(8)**, 1303, (1968).
- 78 M. Farcasiu, Fuel, **56**, 9, (1977).
- 79 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis, P. Arpino e G. Guiochon, Anal. Chem., **55**, 1685, (1983).
- 80 M. L. Lee, K. D. Bartle, "Open Tubular Column Gas Chromatography - Theory and Practice", Ed. John Wiley & Sons, New York, (1984).
- 90 R. M. Silverstein, "Identification of Organic Compounds", Ed. New York, John Wiley, 5^o ed, 1991.
- 91 F. W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", 3^o ed, Ed. University Science Books, Mill Valley, (1980).
- 92 F. W. McLafferty, "Mass Spectrometry of Organics Ions", Academic Press, New York, (1963).
- 93 O. R. Gottlieb, R. Braz Filho, "Introducion a la Espectrometria de Massa de Sustancias Organicas", Monografia 17, cap 3, Ed Secretaria General de la Organizacion de los Estados Americanos, Washington, (1976).

- 94 R. Davis e M. Friarson "Analytical Chemistry by Open Learning-Mass Spectrometry", Ed John Wiley & Sons, London, (1987).
- 95 R. E. Poulson, Journal of Chromatographic Science, 7 ,152, (1969).
- 96 J. Macák, V. M. Nabivach, P. Buryan, J. S. Berlizov, Journal of Chromatography, 290, 472, (1981).
- 97 H. Colin, J.-M. Schmitter e G. Guiochon, Anal Chem, 53 ,625, (1981).
- 98 S. C. Ruckmick e R. J. Hurtubise, Journal of Chromatography, 321, 342, (1985).
- 99 M. Novotny, R. Kump, F. Merli and L. J. Todd, Anal Chem, 52 ,401, (1980).
- 100 A. B. Littlewood, "Gas Chromatography Principles, Techniques and Aplications", 2^o ed, Academic Press, New York, (1970).

VIII. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

O presente trabalho gerou até o momento, a seguinte produção científica:

1. L.P. Luz, P.J.Sanches Filho, M.B. Woelfer, M.G.R. Vale e E.B. Caramão, "Soxhlet, Ultrassom e SFE na Extração da Matéria Orgânica de Carvão Mineral", trabalho apresentado durante o IV SEMINÁRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA DA PETROBRÁS, Rio de Janeiro, RJ, 03 a 05 de dezembro de 1996, Resumo publicado na página 4 dos Anais do Encontro, trabalho também apresentado oralmente na Sessão Coordenada, publicado na Revista CIÊNCIA TÉCNICA PETRÓLEO, editada pela Petrobrás, pp. 259 a 265, dezembro de 1997.
2. Sanches F^o, P.J. e Caramão, E.B., "Recuperação de Compostos Nitrogenados de Alto Peso Molecular a Partir de Alcatrão Metalúrgico", trabalho apresentado durante a 20ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ, Poços de Caldas, MG, maio de 1997, resumo n^o QA-088, publicado nos Anais da Reunião.
3. P.J. Sanches Filho, and E. B. Caramão, "Tar Bases from Resins of Brazilian Coal Tars", trabalho apresentado durante o Nineteenth International Symposium on Capillary Chromatography and Electrophoresis, Wintergreen, Virginia, USA, maio de 1997, Abstract publicado nos Anais do Congresso, trabalho completo submetido ao JOURNAL OF MICROCOLUMN SEPARATIONS.
4. P.J. Sanches Filho, M.G.V. Vale e E.B. Caramão, "Estudo de Nitrogenados em Extrato Supercrítico de Carvão Mineral". Trabalho apresentado no IX Encontro Nacional de Química Analítica, Campus, USP, São Carlos, Setembro de 1997, Publicado no Livro de Resumos pg 116.

5. P.J. Sanches Filho, M.G.V. Vale e E.B. Caramão, "Estudo de Compostos Nitrogenados em Resinas Provenientes de Extrato Supercrítico de Carvão Gaúcho". Trabalho apresentado no V Encontro de Química da Região Sul-SBQ, UFRGS, Porto Alegre, Outubro de 1997, Publicado no Livro de Resumos sob o n^o QA 001.

IX. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Pode-se propor os seguintes trabalhos como continuação do tema atual:

1. Determinação quantitativa de algumas das bases nitrogenadas de maior interesse industrial, em alcatrões de carvão e xisto;
2. Desenvolvimento de rotas de síntese de produtos químicos de maior valor agregado, a partir dos concentrados básicos derivados de alcatrão e óleo de xisto;
3. Desenvolvimento de metodologias analíticas "on line" para a extração e análise de compostos nitrogenados em derivados de alcatrões e óleo de xisto.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Curso de Pós - Graduação em Química

APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LIQUIDA PREPARATIVA
AO ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM
ALCATRÕES DE CARVÃO E OLEO DE XISTO

PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO
Farmacêutico e Licenciado em Química

QUI

T
662:749: 543
S211A
E. 2

D

dezembro de 1997