

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

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS
AROMÁTICOS EM ALCATRÃO DE CARVÃO ATRAVÉS DA
CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

TESE DE DOUTORADO

JULIANA MACEDO DA SILVA

Porto Alegre, dezembro de 2014.

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

JULIANA MACEDO DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS AROMÁTICOS EM
ALCATRÃO DE CARVÃO ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA GASOSA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE
MASSAS**

Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutora em
Química.

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2014.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO

A presente tese foi realizada pela autora, exceto pelas colaborações às quais foram devidamente citadas no trabalho, no período entre abril de 2010 a dezembro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da professora doutora Elina Bastos Caramão.

Juliana Macedo da Silva

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

Orientadora: Profa. Dra. Eline Bastos Caramão.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cláudia Andrea Lima Cardoso – UEMS

Profa. Dra. Maria Silvana Aranda Moraes – UNISC

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini – PPGQ/UFRGS

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba – PPGQ/UFRGS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de suma importância somente é finalizado com a ajuda de muitos parceiros e amigos. Este espaço singelo de agradecimentos se torna pequeno perante a grandeza de gratidão que possuo pelas pessoas que me ajudaram nessa caminhada.

Primeiramente agradeço à Deus e a toda sua grandiosa equipe que sempre me auxiliou nos momentos de desânimo, angústias, frustrações e, também, momentos de alegria e entusiasmo por um resultado alcançado.

Jamais poderia deixar de agradecer à minha família e meu esposo que são meus pilares, meus exemplos, meu "porto seguro"...

À minha orientadora, por todas as oportunidades que me foram ofertadas e que, mesmo diante de situações adversas, nunca desacreditou do meu trabalho.

Aos colegas do LAAO - Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica - e um agradecimento especial à Daniela, Jaderson, Márcia Brasil, Marcelo, Flaviana e Silvana por toda ajuda prestada.

Meu grande agradecimento à minha amiga Maria Elisabete, pois sua contribuição foi de extrema importância para que esse trabalho fosse realizado.

À carbonífera Cambuí que disponibilizou as amostras de carvão utilizadas nesse trabalho.

Àqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

À todos, meus sinceros agradecimentos.

"A paz em nós não resulta de circunstâncias externas, e sim da nossa tranquilidade de consciência no dever cumprido e é preciso anotar que o dever cumprido é fruto da compreensão."

Francisco Cândido Xavier

SUMÁRIO

	Página
SUMÁRIO	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. Objetivo Geral	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CARVÃO	6
2.2. PROCESSO DE PIRÓLISE E A GERAÇÃO DE ALCATRÃO DE CARVÃO	8
2.3. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPOSTOS NITROGENADOS	13
2.3.1. Pirróis	14
2.3.2. Indóis	14
2.3.3. Carbazóis	15
2.3.4. Piridinas	15
2.3.5. Quinolinas e Isoquinolinas	16
2.4. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ALCATRÃO	17
2.5. CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE - GC×GC	22
2.5.1. Princípio da Técnica	22
2.5.2. Moduladores	25
2.5.3. Interpretação dos Dados	27
2.5.4. Detecção	29
2.5.5. Aplicação da GC×GC na Determinação de Compostos Nitrogenados em Combustíveis Fósseis	34

2.5.5.1. Conjuntos de Colunas Utilizados na Determinação de Compostos Nitrogenados em Combustíveis Fósseis	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1. MATERIAIS EMPREGADOS	42
3.2. EQUIPAMENTOS	42
3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO	43
3.4. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	43
3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	44
3.6. PROCESSO DE PIRÓLISE	44
3.7. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	46
3.7.1. GC×GC/TOFMS	46
3.7.2. GC×GC/qMS	47
3.8. PROCESSAMENTO DOS DADOS GERADOS NA ANÁLISE POR GC×GC/TOFMS E GC×GC/qMS	47
3.8.1. GC×GC/TOFMS	48
3.8.2. GC×GC/qMS	48
3.9. TRATAMENTO DOS DADOS	48
3.9.1. GC×GC/TOFMS	49
3.9.2. GC×GC/qMS	50
3.10. PARÂMETROS DE MÉRITO - GC×GC/TOFMS	50
3.10.1. Linearidade e Curva de Calibração	50
3.10.2. Precisão	51
3.10.3. Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ)	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	53
4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	53
4.3. PROCESSO DE PIRÓLISE	55
4.4. TRATAMENTO DOS DADOS GERADOS NA ANÁLISE POR GC×GC/TOFMS	56
4.4.1. Conjunto de Colunas nº 1	56
4.4.2. Conjunto de Colunas nº 2	61
4.4.3. Conjunto de Colunas nº 1 <i>versus</i> Conjunto de Colunas nº 2	67
4.4.4. Avaliação do Processamento dos Dados Utilizando-se 1000 e 10000 Picos Desconhecidos	69
4.5. AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO ENTRE CLASSES E SUBCLASSES DE COMPOSTOS NITROGENADOS NA AMOSTRA DE ALCATRÃO DE	82

CARVÃO SEM PRÉ-FRACIONAMENTO	
4.6. PARÂMETROS DE MÉRITO	94
4.6.1. Parâmetros de Mérito: Linearidade, Curva de Calibração, Precisão, Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) Instrumentais	94
4.6.2. Concentração dos Analitos no Alcatrão	97
4.7. ANÁLISE DO ALCATRÃO POR GC×GC/qMS	99
4.7.1. Avaliação da Influência do Período de Modulação na Separação Cromatográfica	99
4.7.2. Avaliação da Influência da Duração do Jato Quente na Separação Cromatográfica	101
4.7.3. Tratamento dos Dados Gerados na Análise por GC×GC/qMS	103
4.7.4 Avaliação da Separação entre Classes e Subclasses de Compostos Nitrogenados na Amostra de Alcatrão de Carvão Sem Pré-Fracionamento	110
5. RESUMO DOS RESULTADOS	115
6. CONCLUSÕES	119
7. REFERÊNCIAS	122
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	131
ANEXO A	135
ANEXO B	136

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ΔT	Diferença de Temperatura entre os Fornos Primário e Secundário
¹ D	Primeira Dimensão
1D	Monodimensional
1D-GC	Cromatografia Gasosa Monodimensional - do inglês <i>Gas Chromatography</i>
¹ t _R	Tempo de Retenção na Primeira Dimensão
² D	Segunda Dimensão
2D	Bidimensional
² t _R	Tempo de Retenção na Segunda Dimensão
AED	Detector por Emissão Atômica - do inglês <i>Atomic Emission Detector</i>
AFD	Detector Alcalino de Chama - do inglês <i>Alkali Flame Detector</i>
AIC	Cromatograma do Íon Analítico - do inglês <i>Analytical Ion Chromatogram</i>
ASTM	Sociedade Americana de Teste de Materiais - do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
BPX-5/DB-5ms/SBP-5/OV-5	Marca comercial da fase estacionária contendo 5% fenil e 95% metil polisiloxano
BPX-50	Marca comercial da fase estacionária contendo 50% fenil polisilfenileno-siloxano
BPX-70	Marca comercial da fase estacionária contendo 70% cianopropil polisilfenileno-siloxano
BTU	Unidade Térmica Britânica - do inglês <i>British Thermal Unit</i>
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CHN	Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CV	Coeficiente de Variação
DB-1/HP-1ms/DB-1HT	Marca comercial da fase estacionária contendo 100% dimetil polisiloxano
DB-1701	Marca comercial da fase estacionária contendo (14%-cianopropil-fenil)-metilpolisiloxano
DCM	Diclorometano
DNAPLs	Fases Líquidas Densas Não Aquosas do Alcatrão - do inglês <i>Dense Non-Aqueous Phase Liquid</i>

DTA	Análise Térmica Diferencial - do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i>
EIC	Cromatograma do Íon Extraído - do inglês <i>Extracted Ion Chromatogram</i>
EIMS	Espectrometria de Massas por Impacto Eletrônico - do inglês <i>Electron Impact Mass Spectrometry</i>
FD/MS	Espectrômetro de massas com Dessorção em Campo - do inglês <i>Field Desorption Mass Spectrometry</i>
FE	Fase Estacionária
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier - do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GC/MS	Cromatografia Gasosa Associada a Detector de Espectrometria de Massas - do Inglês <i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>
GCxGC	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente – do inglês <i>Two-Dimensional Gas Chromatography</i>
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel - do inglês <i>Gel Permeation Chromatography</i>
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Hz	Hertz
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado - do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IL-59	Marca comercial da fase estacionária contendo líquido iônico dicatiônico
LC	Cromatografia Líquida - do inglês <i>Liquid Chromatography</i>
m/z	razão massa/carga
NCD	Detector de Quimiluminescência de Nitrogênio - do inglês <i>Nitrogen Chemiluminescence Dectector</i>
NPD	Detector de Nitrogênio e Fósforo - do inglês <i>Nitrogen - Phosphorus Detector</i>
P_M	período de modulação
qMS	Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar – do inglês <i>Quadrupole Mass Spectrometry</i>
RMN ¹³C e ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 e de Próton - do inglês <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
S/N	Razão Sinal/Ruído - do inglês <i>Signal to Noise ratio</i>
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons - do inglês <i>Selective Ion</i>

	<i>Monitoring</i>
Solgelwax/DB-WAX/HP-Innowax	Marca comercial da fase estacionária contendo 100% polietilenoglicol
TCD	Detector de Condutividade Térmica - do inglês <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TGA	Análise Termogravimétrica - do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
DTG	Termogravimetria Diferencial - do inglês <i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i>
THF	Tetraidrofurano
TIC	Cromatograma do Íon Total - do inglês <i>Total Ion Chromatogram</i>
TID	Detector Termiônico - do inglês <i>Thermionic Detector</i>
TOFMS	Espectrometria de Massas por Tempo de Voo - do Inglês <i>Time-Of-Flight Mass Spectrometry</i>
U	Massa Única - do inglês <i>Unique Mass</i>
USE	Extração por Ultrasom - do inglês <i>Ultrasonic Extraction</i>
UV-F	Ultravioleta fluorescente - do inglês <i>Ultraviolet Fluorescence</i>
VH-17ms/DB-17	Marca comercial da fase estacionária contendo 50% fenil e 50% dimetilpolisiloxano

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Possível estrutura química do carvão sub-betuminoso-A.	6
Figura 2. Processo de carbonificação do carvão.	8
Figura 3. Representação das reações que ocorrem na desvolatilização primária e secundária.	9
Figura 4. Estruturas químicas dos compostos nitrogenados fracamente básicos ou neutros: (a) estruturas de ressonância do pirrol (a) , estrutura do indol (b) e do carbazol (c) .	14
Figura 5. Estruturas químicas dos compostos nitrogenados básicos: piridina (a) , quinolina (b) e isoquinolina (c) .	16
Figura 6. Diagrama dos constituintes da GC×GC.	23
Figura 7. Ilustração da capacidade de pico teórica (a) na 1D-GC e (b) na GC×GC.	24
Figura 8. Representação do processo de modulação.	27
Figura 9. Modulador <i>loop</i> de dois estágios: (a) jato frio - focaliza; (b) jato quente - libera; (c) <i>loop</i> do modulador.	27
Figura 10. Geração e visualização do sinal cromatográfico por GC×GC.	28
Figura 11. Esquema simplificado do analisador de massas quadupolar, onde <i>rf</i> significa radiofrequência e <i>dc</i> é corrente contínua.	30
Figura 12. Esquema simplificado do analisador de massas por tempo de voo.	31
Figura 13. Esquema do detector de nitrogênio e fósforo (NPD).	32
Figura 14. Diagrama simplificado de um detector de quimiluminescência de nitrogênio genérico.	33
Figura 15. Equipamento utilizado no processo de pirólise do carvão. (A) vista completa; (B) reator e forno em corte vertical.	45
Figura 16. Curvas de TGA - DTG do carvão do tipo sub-betuminoso-A.	54
Figura 17. Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtida pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS (conjunto de colunas nº 1) com reconstrução dos cromatogramas da ¹ D e ² D.	59
Figura 18. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1.	60
Figura 19. Ampliação das regiões 1, 2, 3 e 4 do diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados na amostra de alcatrão obtida pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas	61

nº 1.

- Figura 20.** Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisado por GC×GC/TOFMS no conjunto de colunas nº 2, com reconstrução dos cromatogramas da ¹D e ²D. 62
- Figura 21.** Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2. 63
- Figura 22.** Diagrama de cores da amostra de alcatrão, com visualização em diferentes modos: (A) cromatograma do íon analítico (AIC) somente para compostos nitrogenados; (B) cromatograma de íons totais e (C) AIC para todos os compostos detectados, com exceção dos não processados. 66
- Figura 23.** Avaliação do número de compostos encontrados no conjunto 1 e 2, de acordo com a classe química. 68
- Figura 24.** Visualização do cromatograma de íons analíticos (AIC) obtido através do processamento dos dados com a utilização de 10000 picos desconhecidos (A) e com 1000 picos desconhecidos (B). 70
- Figura 25.** Comparação entre o número de compostos nitrogenados detectados com processamento de dados utilizando-se 1000 e 10000 picos desconhecidos. 73
- Figura 26.** Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2. *Diagrama obtido através do processamento dos dados com a utilização de 10000 compostos desconhecidos.* 74
- Figura 27.** (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico trimetilado e do composto 2,4,6-trimetil-piridina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico trimetilado e do composto 2-etil-6-metil-piridina (biblioteca). 76
- Figura 28.** (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico C₄ substituído e do composto 2-metil-6-propil-piridina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico C₄ substituído e do composto 2-etil-4,6-dimetil-piridina (biblioteca). 77
- Figura 29.** Diagrama de íon extraído da região de eluição da quinolina e isoquinolina e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos. 78
- Figura 30.** (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto quinolínico C₂ substituído e do composto 2,7-dimetil-quinolina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto quinolínico C₂ substituído e do composto 2-etil-quinolina (biblioteca). 79
- Figura 31.** Diagrama de íon extraído (m/z 167, 181, 195 e 209) da região de eluição do carbazol e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos e espectro de massas deconvoluído do carbazol (1) e dibenzotiofeno (2). 80
- Figura 32.** Diagrama de íon extraído da região de eluição do indol e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos. 81
- Figura 33.** Relação entre número de compostos nitrogenados 82

tentativamente identificados e o número de anéis aromáticos e heteroaromáticos pertencente a esses compostos.

Figura 34. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados básicos e neutros obtido através do processamento com 10000 compostos desconhecidos. **(a)** diagrama separando os compostos conforme o caráter básico ou neutro e mostrando picos fora de ciclo, e **(b)** diagrama com os compostos separados por classes e com o tempo da segunda dimensão ajustado para facilitar a visualização do efeito telhado. 84

Figura 35. Exemplo de deconvolução espectral para os compostos 2,8-dimetil-quinolina (322-B) e bifenila (323-B). **(A)** cromatograma de íons totais (TIC, linha amarela); cromatograma de íon extraído após deconvolução (traço verde para o íon 157 e traço laranja para o íon 154); **(B)** e **(C)** espectros de massas deconvoluídos dos componentes da amostra e os respectivos espectros de massas encontrados na biblioteca NIST para cada composto; **(D)** Ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos dois compostos. 86

Figura 36. EIC obtido para compostos benzoquinolínico (BQ) e carbazólicos (C) **(A)** e para quinolinas (Q) e indóis (In) **(B)**. 88

Figura 37. EIC (m/z 93+94+107+108+121+122+135+136) evidenciando a detecção das anilinas (C_0 a C_3) e fenóis (C_0 a C_3), onde as estruturas químicas dos compostos 3-metil-anilina **(1)** e 4-etil-anilina **(2)** podem ser observadas. 89

Figura 38. Espectros de massas dos compostos **(A)** anilina e **(B)** metil - piridina, onde observa-se a presença do íon de m/z 93 (pico base para as duas classes de compostos). 89

Figura 39. Diagrama de cores do íon extraído enfatizando a região de eluição dos alquil naftalenos, bem como dos dibenzotiofenos (DBT) e naftotiofenos (NT) **(A)**; região de co-eluição entre compostos C_1 alquil substituídos derivados do naftaleno, quinolina e benzotiofeno **(B)**; cromatograma dos picos modulados evidenciando o processo de deconvolução entre o composto nitrogenado e sulfurado **(C)**. 91

Figura 40. **(A)** EIC obtido para benzoquinolinas (m/z 179+193+207) e **(B)** EIC obtido para m/z 179, onde a separação entre o fenantreno e benzoquinolinas pode ser observada. 92

Figura 41. Curva de calibração para os 11 compostos nitrogenados detectados na amostra de alcatrão. 95

Figura 42. Diagrama de cores da amostra de alcatrão obtido por GC×GC/qMS com P_M de **(A)** 3 s, **(B)** 4 s, **(C)** 6 s e **(D)** 6 s, com taxa de aquecimento do forno de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A duração do jato quente foi de 20% do P_M . 100

Figura 43. Influência da duração do jato quente na separação dos compostos (1) 3-metil-benzenamina, (2) 7-etil-benzenamina, (3) quinolina, (4) isoquinolina, (5) indol, (6) 7-metil-indol, (7) 4-metil-quinolina, (8) 2,3-dimetil-indol, (9) acridina, (10) Benzo[f]quinolina e (11) carbazol por GC×GC/qMS com a utilização de um P_M de 6 s. 102

Figura 44. Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtido por GC×GC/qMS.	103
Figura 45. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão analisada por GC×GC/qMS.	106
Figura 46. Distribuição do número de compostos nitrogenados detectados entre as diferentes classes químicas.	107
Figura 47. Diagrama de íon extraído (m/z 117, 131, 145) com ênfase na região de eluição do indol e seus derivados C ₁ e C ₂ alquil substituídos.	108
Figura 48. Diagrama de íon extraído (m/z 129, 143, 157) com ênfase na região de eluição da quinolina e seus derivados C ₁ e C ₂ alquil substituídos.	109
Figura 49. Diagrama de íon extraído (m/z 167, 181, 195) com ênfase na região de eluição do carbazol e seus derivados C ₁ e C ₂ alquil substituídos.	109
Figura 50. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados básicos e neutros.	111
Figura 51. Diagrama de cores da região de eluição das piridinas, anilinas, benzonitrilas e fenóis.	112
Figura 52. Separação obtida na ² D entre um C ₃ alquil fenol (1) e quinolina (2).	112
Figura 53. Deconvolução espectral obtida para a separação entre um fenol C ₄ alquil substituído (1) e o indol (2).	113
Figura 54. Separação obtida entre compostos quinolínicos C ₁ e C ₂ alquil substituídos e HPAs, compostos sulfurados e oxigenados.	114
Figura A1: Fórmulas estruturais dos compostos nitrogenados usados como padrões.	135

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela I. Principais regiões de temperatura na pirólise do carvão.	11
Tabela II. Trabalhos publicados com determinação de compostos nitrogenados em alcatrão.	21
Tabela III. Relação de conjunto de colunas utilizados em trabalhos publicados com uso da GC×GC, para determinação de compostos nitrogenados, em combustíveis fósseis.	37
Tabela IV. Conjunto de colunas e condições cromatográficas utilizadas nas análises por GC×GC/TOFMS.	46
Tabela V. Análise imediata e elementar do carvão em estudo.	53
Tabela VI. Rendimentos obtidos nas diferentes condições de pirólise para o carvão em estudo.	55
Tabela VII. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1, para as amostras de alcatrão obtidas pelos processos 2, 3 e 4.	57
Tabela VIII. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2, na amostra de alcatrão obtida na condição 4.	63
Tabela IX. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2, na amostra de alcatrão obtida pelo processo 4 e com a utilização de um número máximo de 10000 picos desconhecidos.	71
Tabela X. Dados obtidos para faixa linear, coeficiente de correlação (r), coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) através da curva de calibração realizada por GC×GC/TOFMS.	94
Tabela XI. Avaliação da precisão analítica da GC×GC/TOFMS expressa através do coeficiente de variação (CV %) para repetitividade (n = 8), bem como limite de detecção e quantificação ($\mu\text{g mL}^{-1}$).	95
Tabela XII. Limites de detecção e quantificação obtidos com detectores seletivos e específicos encontrados na literatura.	96
Tabela XIII. Concentração dos onze analitos, em mg kg^{-1} , detectados na amostra de alcatrão.	97
Tabela XIV. Coeficientes de variação em função do nível de concentração do analito.	98
Tabela XV. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/qMS.	105

Tabela XVI. Detecção de isômeros com o uso dos conjuntos de colunas 1 e 2	116
Tabela B1. Razões massa/carga características dos compostos nitrogenados.	135

RESUMO

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma excelente técnica analítica para a determinação de diversos compostos em matrizes complexas, como é o caso do alcatrão de carvão, objeto deste estudo. O alcatrão foi obtido através do processo de pirólise e submetido à análise por GC×GC visando a especificação de compostos nitrogenados aromáticos. A GC×GC acoplada à espectrometria de massas com analisadores do tipo quadrupolar (qMS) e por tempo de voo (TOFMS) foram utilizados para a determinação desses compostos. Cabe destacar que nesse trabalho não foi utilizado nenhum pré-fracionamento da amostra, com o objetivo de avaliar o potencial da técnica em relação ao aumento de capacidade de pico da mesma, independentemente de qualquer redução de complexidade através de pré-fracionamento. Através da GC×GC/TOFMS foram detectados 112 compostos pertencentes às classes das benzenaminas, benzonitrilas, piridinas, quinolinas, benzoquinolinas, indóis, carbazóis e benzocarbazóis. Já para a GC×GC/qMS foram detectados 66 compostos, distribuídos nas mesmas classes químicas já citadas. Compostos como metil-benzenamina, etil-benzenamina, indol, metil-indol, dimetil-indol, quinolina, isoquinolina, metil-quinolina, carbazol, benzo[h]quinolina e acridina foram quantificados por GC×GC/TOFMS. A linearidade situou-se entre 0,3 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$; a repetitividade das áreas dos picos variou de 2,6 a 9%; os limites de detecção e quantificação instrumentais variaram de 0,11 a 1,91 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e de 0,31 a 3,97 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente e a concentração desses analitos variou de 0,34 a 8,38 mg kg^{-1} .

ABSTRACT

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) is an excellent analytical technique for the determination of various compounds in complex matrices, such as coal tar, subject of this study. The tar was obtained by pyrolysis and subjected to analysis by GC×GC aiming to speciation of aromatic nitrogen compounds. GC×GC coupled to mass spectrometry with quadrupole analyzers type (qMS) and time of flight (TOFMS) were used for the determination of these compounds. It should be noted that in this study was not used any pre-fractionation of the sample, in order to evaluate the potential of the technique from the peak capacity increase of the same, regardless of any reduction of complexity through pre-fractionation. By GC×GC/TOFMS 112 compounds were detected, belonging to the classes of benzenaminas, benzonitrilas, pyridines, quinolines, benzoquinolinas, indoles, carbazoles and benzocarbazóis. As for the GC×GC/qMS 66 compounds were detected, distributed in the same chemical classes already mentioned. Compounds as methyl benzenamine, ethyl benzenamine, indole, methyl indole, dimethyl indole, quinoline, isoquinoline, methyl quinoline, carbazole, benzo [h] quinoline and acridine were quantified by GC×GC/TOFMS. The linearity ranged from 0.3 to 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$; the repeatability of the peak areas varied from 2.6 to 9%; the instrumental limits of detection and quantification reamisin in the range from 0.11 to 1.91 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and 0.31 to 3.97 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectively, and the concentration of these analytes ranged from 0.34 to 8.38 mg kg^{-1} .

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os compostos nitrogenados são onipresentes em combustíveis fósseis e a sua especificação ainda é largamente desconhecida. A importância de se conhecer as estruturas químicas e quantidades dos compostos nitrogenados reside no fato de que, de posse de tais informações, consegue-se desenvolver e aplicar com maior eficácia métodos de remoção e manipulação segura desses compostos em diferentes matrizes. Com isso, a otimização de técnicas de separação, identificação e quantificação desses compostos ganha grande destaque para que seja possível sua determinação nas mais variadas matrizes e para que os limites de detecção e de quantificação de tais métodos sejam cada vez menores e contemplem um número maior de compostos em diferentes amostras.

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) é uma poderosa ferramenta analítica que apresenta algumas vantagens sobre a cromatografia monodimensional, tais como aumento de resolução; aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do soluto durante o processo de modulação, favorecendo a detecção de componentes em nível de traços; visualização de cromatograma bidimensional (2D) com eluição estruturada de compostos quimicamente similares, de forma que a estruturação apresentada para os inúmeros isômeros presentes em amostras deste tipo constitui uma nova informação analítica que contribui significativamente para a identificação dos compostos e, aumento da capacidade de pico, pois a retenção nas duas colunas através de diferentes mecanismos de interação analito-fase estacionária, faz com que a capacidade teórica de pico na GCxGC se aproxime do produto das capacidades de pico das duas dimensões. Essas características fazem da GCxGC uma técnica promissora na análise de alcatrão, já que a determinação de compostos em nível de traços é bastante dificultada nas técnicas monodimensionais convencionais, em função das co-eluições entre os próprios compostos nitrogenados, bem como entre diferentes compostos da matriz. A justificativa deste trabalho reside no fato de que o alcatrão de carvão é uma importante fonte de matéria-prima de compostos aromáticos e heteroaromáticos, tais como os compostos nitrogenados. Os compostos-alvo de estudo deste trabalho são amplamente utilizados nas indústrias de medicamentos,

corantes, inseticidas e plásticos. Tendo em vista que aproximadamente 100% dos compostos carbazol e quinolina são obtidos do alcatrão de carvão,¹ a análise dessa matriz e a determinação desses compostos é de extrema importância. Nesse sentido, a técnica de GC×GC é uma poderosa ferramenta analítica que pode contribuir grandemente para a identificação e quantificação desses compostos. A determinação de compostos nitrogenados em alcatrão de carvão por GC×GC é inédita, sendo que a grande maioria dos trabalhos publicados na área é das décadas de 80 e 90, utilizando-se técnicas monodimensionais de análise, além da GC/MS.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho é avaliar o potencial analítico da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisadores do tipo quadrupolar e por tempo de voo (GC×GC/qMS e GC×GC/TOFMS, respectivamente), visando a determinação de compostos nitrogenados aromáticos em amostra não fracionada de alcatrão proveniente de carvão do tipo sub-betuminoso-A.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Obter uma condição ótima no processo de pirólise do carvão a fim de se conseguir identificar um maior número de compostos nitrogenados aromáticos;
- Aplicar a técnica de GC×GC/TOFMS, utilizando-se dois conjuntos de colunas convencionais, mas de dimensões diferenciadas e avaliar em qual condição consegue-se melhor separação cromatográfica e, conseqüentemente, maior número de compostos nitrogenados tentativamente identificados;
- Otimizar metodologia de análise por GC×GC/qMS, utilizando-se o conjunto de colunas que foi otimizado para GC×GC/TOFMS;

- Caracterizar qualitativamente os compostos nitrogenados presentes no alcatrão, através das técnicas GCxGC/qMS e GCxGC/TOFMS, sem etapa de pré-fracionamento da amostra;
- Quantificar alguns compostos identificados na amostra de alcatrão através da GCxGC/TOFMS.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARVÃO

O carvão é um combustível fóssil, sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, que foram submetidos a uma série de processos biológicos, geoquímicos e geológicos.² É constituído de uma grande matriz polimérica contendo anéis aromáticos e heteroaromáticos, na forma de blocos, que possui uma variedade de substituintes químicos e algumas ligações cruzadas entre unidades adjacentes. Grupos alquílicos e hidroxílicos são conectados através de grupos metileno, éter e anéis naftênicos. Devido à presença de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre na molécula, bem como de anéis hidroaromáticos, algumas dessas unidades não são estritamente planares.²⁻⁵ Na **Figura 1** pode-se observar uma possível estrutura química do carvão sub-betuminoso-A, objeto de estudo deste trabalho.

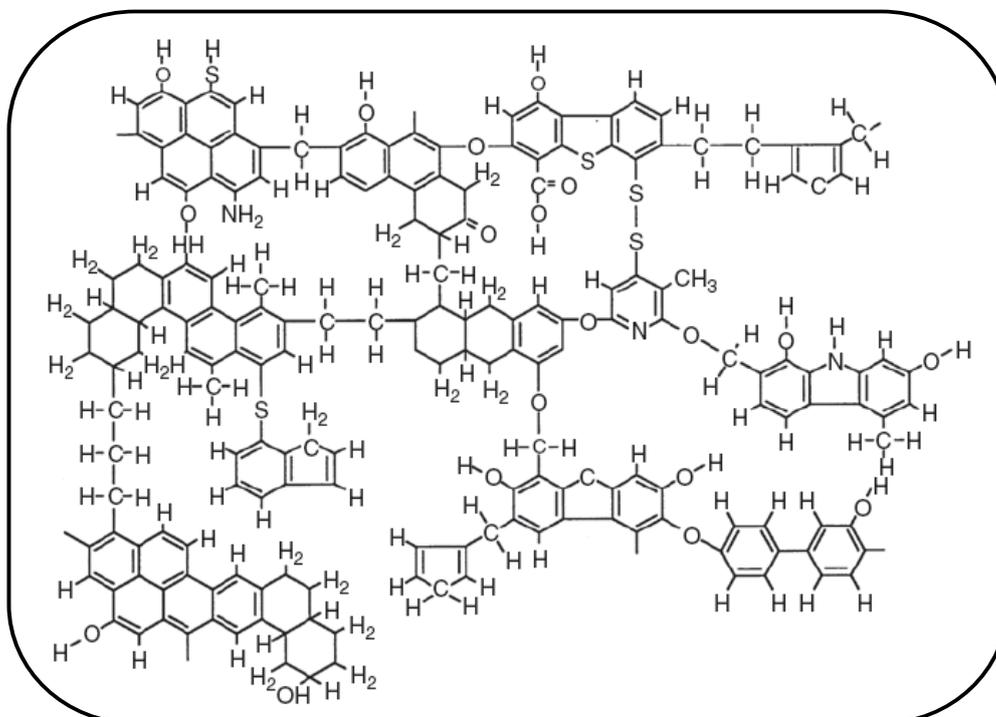


Figura 1. Possível estrutura química do carvão sub-betuminoso-A. Adaptado da referência 6.

Átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro e outros elementos, na forma de traços, bem como alguns minerais, fazem parte da constituição química do carvão. A quantidade percentual desses elementos pode variar consideravelmente, de acordo com o *rank* de cada carvão. *Rank* é a medida do grau de carbonificação (teor de carbono) e determina a maturidade geológica do carvão. Considerando-se carvões de diferentes *ranks*, a variação mais significativa se dá em relação ao conteúdo de carbono e hidrogênio, enquanto que para carvões de mesmo *rank* há maior variação no teor de enxofre e matéria mineral.⁵

De acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), o carvão pode ser classificado de acordo com seu poder calorífico, material volátil e carbono fixo.² O precursor do carvão é a turfa, que possui um poder calorífico de aproximadamente 4500 BTUs (Unidade Térmica Britânica, do inglês *British Thermal Unit*), contendo em torno de 50% de carbono. Devido à ação da pressão, a turfa sofre endurecimento e transforma-se no linhito, que contém cerca de 70% de carbono e poder calorífico de 7000 BTUs. O carvão sub-betuminoso apresenta teor de carbono de aproximadamente 78%, sendo subdividido em sub-betuminoso-A (poder calorífico entre 10500 e 11500 BTUs); sub-betuminoso-B (poder calorífico entre 9500 e 10500 BTUs) e sub-betuminoso-C (poder calorífico entre 8300 a 9500 BTUs).⁷ O carvão betuminoso possui poder calorífico entre 11250 e 14350 BTUs, contendo 85% de carbono. O antracito é o tipo de carvão mais sólido e de maior valor agregado, possuindo poder calorífico de aproximadamente 13600 BTUs e teor de carbono entre 92-95%.⁸ Com isso, o *rank* do carvão aumenta na seguinte ordem: linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito.⁵ Os carvões brasileiros são classificados como de baixo *rank*, pois não apresentam características coqueificantes. Além disso, possuem baixo teor de carbono fixo e elevado teor de cinzas (matéria mineral).⁹ A **Figura 2** representa, de forma simplificada, o processo de carbonificação do carvão.

		Composição (% peso seco)				
		C	H	O		
AUMENTO DA PRESSÃO, TEMPERATURA, TEMPO	MADEIRA	49	7	44	AUMENTO DA AROMATICIDADE	PERDA DE OXIGÊNIO
	TURFA	50	6	34		
	LINHITO	70	5	25		
	SUB-BETUMINOSO	75	5	20		
	BETUMINOSO	85	5	10		
	ANTRACITO	94	3	3		

Figura 2. Processo de carbonificação do carvão. Adaptado da referência 5.

Historicamente, o interesse na tecnologia do carvão é dependente principalmente do preço do petróleo, tendo seu uso revertido, principalmente, para geração de energia elétrica. A conversão do carvão em combustíveis limpos ainda permanece como um dos principais desafios técnicos do nosso tempo. A literatura referente a composição química do carvão, estrutura e uso tem crescido significativamente durante as últimas décadas, bem como o interesse na pesquisa científica relacionada ao carvão. O futuro da ciência nesta área parece promissor, à medida em que novas investigações são realizadas para contribuir com a elucidação da estrutura, composição e comportamento físico-químico do carvão. Técnicas modernas de análise tem papel importante na contribuição para esses avanços.

2.2. PROCESSO DE PIRÓLISE E A GERAÇÃO DE ALCATRÃO DE CARVÃO

O processo de pirólise envolve a destilação destrutiva de compostos orgânicos, na ausência de ar. Os principais produtos gerados são resíduo sólido carbonáceo (coque ou *char*), líquidos (alcatrão) e gases. Coque ou *char* é o produto de maior rendimento na pirólise e pode ser utilizado como combustível ou como agente redutor na metalurgia. A diferença entre estes dois produtos está na qualidade do carvão original, sendo que os dois podem ser definidos como carvões desgaseificados, ou seja, sem matéria volátil. Já o alcatrão pode ser refinado objetivando a produção de uma variedade de produtos químicos, e seu rendimento

durante a carbonização corresponde a 2,5 - 4% em massa de carvão.^{1,10} Já os gases produzidos durante o processo têm seu principal uso como combustível.¹⁰

A pirólise envolve uma série de reações químicas endotérmicas distribuídas, tipicamente, entre dois estágios: desvolatilização (decomposição térmica) primária e secundária. No primeiro estágio, as ligações entre os *clusters* de estruturas aromáticas são quebradas resultando na formação de alcatrão e *char*. Na segunda fase átomos e grupos funcionais são removidos da estrutura aromática formando matéria volátil não condensável, sendo que esta fase pode ocorrer separada ou simultaneamente à primeira.⁶ Na **Figura 3** pode-se observar um esquema com as reações que ocorrem na desvolatilização primária e secundária.

A composição química do alcatrão é extremamente rica em compostos aromáticos, tais como hidrocarbonetos policíclicos, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos), além de hidrocarbonetos alifáticos e polares (compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados). Grande parte desses compostos são tóxicos, sendo alguns deles cancerígenos ou mutagênicos. O alcatrão apresenta baixa solubilidade em água e é considerado um produto recalcitrante,¹¹ ou seja, de difícil degradação.

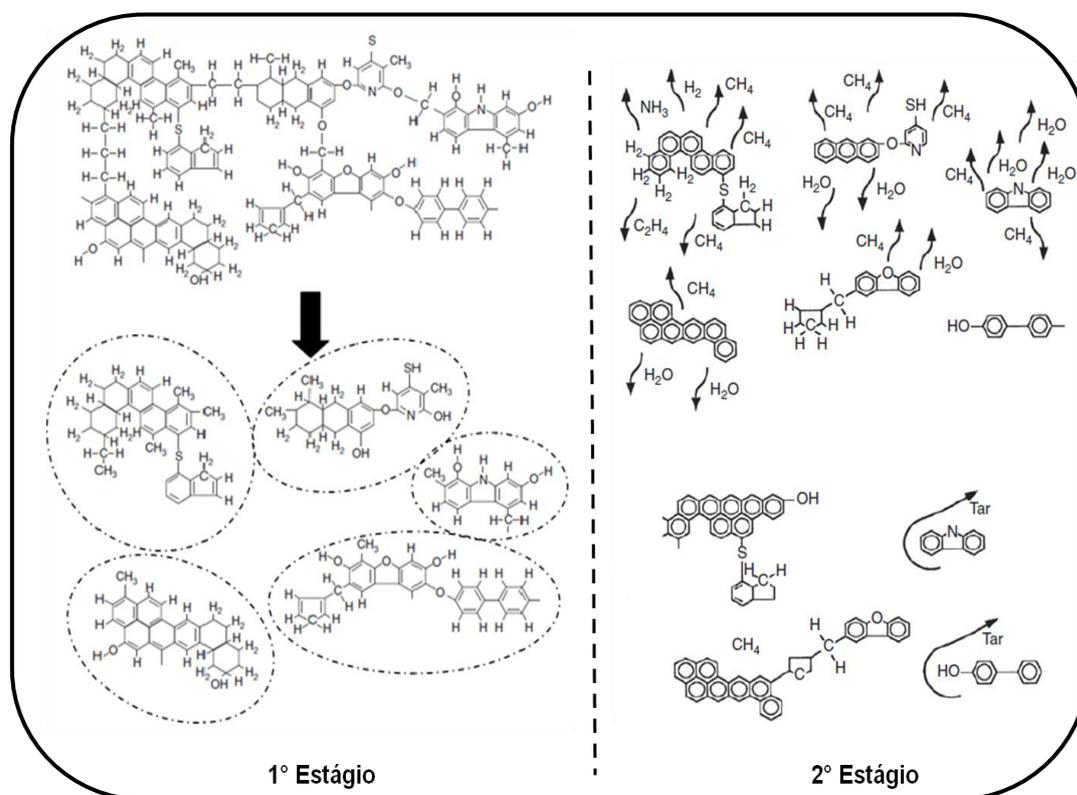


Figura 3. Representação das reações que ocorrem na desvolatilização primária e secundária. Adaptado da referência 6.

Durante o processo de pirólise, o átomo de nitrogênio é incorporado ao alcatrão na mesma forma química presente no carvão, ou seja, principalmente nas formas pirrólicas e piridínicas que são liberadas intactamente durante a desvolatilização primária. No entanto, as estruturas nitrogenadas encontradas no alcatrão podem contemplar compostos como pirrol, piridinas, quinolinas, indóis e compostos cianoaromáticos, como benzonitrilas e cianonaftalenos. A quantidade de nitrogênio liberada com a fração volátil, durante a desvolatilização, depende do tipo de carvão, temperatura e do tempo de residência no reator, mas outros parâmetros, tais como o tamanho das partículas, a velocidade de aquecimento e a pressão também exercem alguma influência. Quanto maior o teor de oxigênio no carvão, ou seja, quanto menor o *rank*, maior a quantidade de nitrogênio liberada na fração volátil. Em baixas temperaturas ou pequenos tempos de residência, o nitrogênio se mantém em maior quantidade no coque, enquanto que em temperaturas elevadas sua quantidade pode ser esgotada da matriz.¹²

A quantidade total de hidrocarbonetos aromáticos requerida mundialmente ao ano é de aproximadamente $3,0 \times 10^7$ toneladas, sendo que cerca de 1/6 desses produtos podem ser obtidos apenas do alcatrão de carvão. Por exemplo, de 15 a 25% de BTX (benzeno, tolueno e xileno) são extraídos unicamente do alcatrão de carvão, bem como 90% de antraceno, acenafteno, pireno, fenol e a maioria dos compostos heterocíclicos. Aproximadamente 100% dos compostos carbazol, quinolina e tiofeno são provenientes do alcatrão de carvão. O carbazol apresenta-se numa concentração entre 1 a 2% e a quinolina entre 1 a 1,2% no alcatrão.¹

Os principais produtos gerados na pirólise podem ser separados, de acordo com os seus rendimentos, em duas faixas de temperatura: (1) em temperaturas abaixo de 700 °C, em que há predominância de alcatrão, água e dióxido de carbono; (2) em temperaturas mais altas, em que há maior rendimento de hidrocarbonetos gasosos, monóxido de carbono e hidrogênio.¹³ Na **Tabela I** estão representadas as principais regiões de temperatura na pirólise do carvão.

Tabela I. Principais regiões de temperatura na pirólise do carvão.¹⁰

Região	Faixa de temperatura (°C)	Reações	Produtos
Baixa temperatura	< 350	Principalmente volatilização	Água e voláteis orgânicos
	400 - 750	Degradação primária	Gás, alcatrão e licor
Média temperatura	750 - 900	Reações secundárias	Gás, alcatrão, licor e maior quantidade de hidrogênio
Alta temperatura	900 - 1100		
Plasma	> 1650		Acetileno e negro de carbono

No processo de pirólise lenta, que ocorre a baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de residência, há maior rendimento de coque (*char*) e pequenas quantidades de alcatrão e gás. A pirólise rápida, por sua vez, é realizada a elevadas taxas de aquecimento e pequenos tempos de residência das fases gasosas e sólidas no reator. Neste processo são produzidos principalmente gases, além de certa quantidade de coque. Após um rápido processo de resfriamento e posterior condensação, obtém-se o alcatrão que pode ser destilado, produzindo quatro frações e um resíduo: a primeira fração contém benzeno, xileno tolueno e outras substâncias; a segunda fração contém naftaleno, ácidos e bases; a terceira fração é rica em creosoto e metil naftalenos; na quarta fração destila quinolina, antraceno, fenantreno e carbazol e o resíduo final é chamado de *pitch*.⁹

Análises termogravimétricas evidenciam que, em temperaturas entre 400 e 500 °C, ocorre a principal decomposição ou decomposição primária (pirólise primária), gerando uma maior quantidade de produtos, tais como parafinas alquiladas e hidroxiladas, bem como compostos aromáticos. Com o aumento da temperatura até 750 °C, o rendimento da porção gasosa aumenta, enquanto a de coque diminui. A região de alta temperatura de pirólise (900 - 1100 °C) é a mais importante no que tange a produção de coque visando fabricação de ferro e aço na indústria metalúrgica. Aproximadamente 75% de coque e 17% de gás são gerados nessas temperaturas de trabalho.¹⁰ No entanto, o rendimento dos produtos gerados na pirólise é extremamente dependente do *rank* do carvão. Em carvões betuminosos

o rendimento em alcatrão situa-se entre 50 a 80% da perda de massa, sendo o restante constituído de hidrocarbonetos gasosos, água e óxidos de carbono. Em carvões sub-betumiosos cerca de 60% da perda de massa total é referente à água e óxidos de carbono, enquanto que a contribuição de alcatrão é de apenas 25 a 40%. Em carvões do tipo linhito o teor de alcatrão é ainda menor que o obtido pelo sub-betuminoso, sendo que há predominância de formação de gases. Nos carvões betuminosos, a principal perda de massa durante a pirólise se dá pela formação de alcatrão e o seu rendimento tende a aumentar muito pouco em temperaturas superiores a 700 °C. Já em carvões sub-betuminosos e linhito, onde uma considerável fração de voláteis consiste de CO e hidrocarbonetos gasosos, a perda de massa continua aumentando em temperaturas acima de 1000 °C.¹³ A variação da distribuição relativa entre alcatrão e gases gerados a partir de carvões de diferentes *ranks* explica a dependência do rendimento dos produtos em relação à temperatura.¹³

Os compostos nitrogenados originados do processo de liquefação do carvão (processo que visa transformar o carvão em combustível líquido) apresentam-se de diferentes formas químicas que devem ser bem conhecidas. As estruturas geradas podem sofrer modificações em função do destino dado a esse combustível. Por exemplo, se o líquido for utilizado diretamente como combustível, os compostos nitrogenados serão transformados em óxidos no processo de queima, sendo liberados na forma gasosa (NO_x).¹⁴ O dióxido de nitrogênio (NO₂) possui a capacidade de reagir com água e formar ácidos, como os ácidos nítrico e nitroso e consequente chuva ácida.¹⁵ O NO₂ também contribui para a cor e odor da neblina fotoquímica, ou *smog* fotoquímico.¹⁶⁻¹⁸

O conhecimento a respeito dos tipos e características desses compostos pode influenciar diretamente na escolha apropriada de condições de sua remoção durante o processo de refino. Além disso, os cuidados ao trabalhar com alcatrão podem ser melhor delineados ao se conhecer os tipos de compostos que estão presentes no mesmo. Também podem estar contidos nestes líquidos alguns produtos químicos valiosos, e o seu isolamento será economicamente desejável se estiverem presentes em concentrações suficientemente altas.¹⁴ Após o refino do alcatrão, os produtos gerados podem ser matéria-prima para a geração de diferentes produtos, tais como sabonetes, medicamentos, solventes, tintas, plásticos e fibras sintéticas como rayon e nylon. Amônia gasosa recuperada de fornos de coque é

utilizada para a fabricação de sais de amônia, ácido nítrico e fertilizantes agrícolas.¹⁹ Todavia, a informação analítica a respeito da constituição química do alcatrão é de fundamental importância para se estabelecer a melhor forma de utilização comercial dessa matéria-prima. O processo de pirólise, combinado com métodos analíticos modernos torna-se uma ferramenta rápida, poderosa e conveniente para a caracterização de amostras complexas.²⁰

2.3. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPOSTOS NITROGENADOS

Os compostos nitrogenados, nos combustíveis fósseis, apresentam-se como uma mistura complexa de hidrocarbonetos poliaromáticos, contendo principalmente um átomo de nitrogênio.²¹ São espécies heterocíclicas do tipo pirrólica e piridínica, embora aminas primárias aromáticas também sejam compostos de importância em produtos da liquefação do carvão.²² Podem ser divididos em duas classes, de acordo com suas características químicas: (1) compostos básicos, tais como piridinas, quinolinas, benzoquinolinas e azacarbazóis e (2) compostos neutros ou fracamente básicos como os indóis, carbazóis, pirróis, amidas e porfirinas.^{23,24}

Em relação à basicidade dos compostos nitrogenados, algumas considerações podem ser feitas: (1) a basicidade decresce dos compostos alifáticos aos aromáticos; (2) entre diferentes classes de compostos, a tendência de basicidade pode ser dada na seguinte ordem: piridinas > amidas > pirróis; (3) a fusão de anéis aromáticos diminui a basicidade; (4) a adição de um segundo heteroátomo ao anel contendo um átomo de nitrogênio diminui significativamente a basicidade do composto; (5) a presença de grupos retiradores de elétrons no anel, tais como grupos hidroxila, ciano e cloro diminuem a basicidade, já grupos doadores de elétrons (substituintes alquílicos, por exemplo) aumentam a basicidade e (7) as estruturas de compostos com anéis saturados conferem maior basicidade ao composto (piperidina e piridina, por exemplo).²⁵

2.3.1. Pirróis

A **Figura 4(a)** apresenta as estruturas de ressonância do pirrol.²⁶

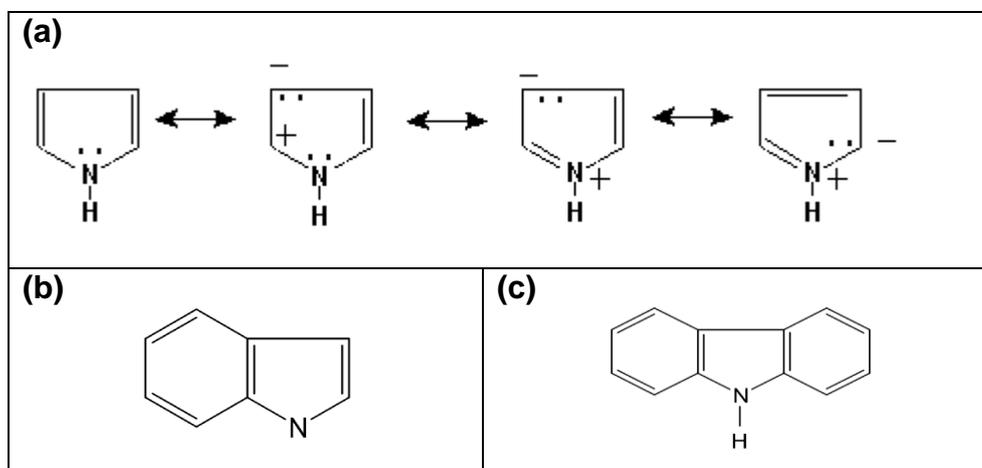


Figura 4. Estruturas químicas dos compostos nitrogenados fracamente básicos ou neutros: estruturas de ressonância do pirrol **(a)**, estrutura do indol **(b)** e do carbazol **(c)**.

O pirrol é formado por um anel heterocíclico de cinco membros contendo três pares de elétrons π deslocalizados (dois pares participando das ligações π e um par pertencente ao átomo de nitrogênio). É um composto aromático, pois apresenta estrutura cíclica e planar e cada carbono do anel possui orbital p . O pirrol é uma base extremamente fraca devido ao fato de que o par de elétrons do nitrogênio participa da nuvem eletrônica π . Portanto, a protonação do pirrol faz com que ocorra a destruição da aromaticidade e o anel não dispõe mais do sexteto eletrônico π para atender à Regra de Huckel, além de concentrar a carga sobre o nitrogênio, aumentando a energia do íon.²⁶

2.3.2. Indóis

A **Figura 4(b)** apresenta a estrutura química do indol. O indol é formado por um anel heterocíclico de cinco membros acoplado a um anel benzênico, apresentando aromaticidade em função de ser uma molécula cíclica, plana e todos os carbonos do anel apresentarem orbitais p , sendo que sua nuvem π contém cinco pares de elétrons π . Assim como o pirrol, o indol é uma base extremamente fraca, pois o par de elétrons isolado, pertencente ao átomo de nitrogênio, participa da

ressonância da nuvem π .²⁶ Os indóis e pirróis apresentam algumas similaridades, tais como caráter fracamente básico, resistência às reações de substituição e formam dímeros e trímeros. Tanto os indóis quanto os carbazóis formam hidroperóxidos e as reações de auto-oxidação ocorrem com os indóis que apresentam os substituintes 2,3-dialquílicos e 3-alquílicos. Na presença de soluções levemente ácidas são formados dímeros e trímeros de alguns derivados alquílicos, como os indóis 3-alkil substituídos.²⁷

É bastante utilizado na indústria de corantes e pigmentos, bem como na síntese de fungicidas. O indol e seus derivados também são constituintes de óleos essenciais, sendo que o óleo natural de jasmim possui em torno de 2,5% de indol na sua constituição.⁹

2.3.3. Carbazóis

O carbazol possui uma estrutura tricíclica, contendo dois anéis benzênicos fundidos cada um de um lado de um anel pirrólico (**Figura 4(c)**). Suas propriedades aromáticas se devem ao fato de que os elétrons do átomo de nitrogênio contribuem para a ressonância π .²⁸

O carbazol, composto de caráter neutro, é bastante utilizado nas indústrias de medicamentos, corantes, inseticidas e plásticos.²⁹ Filmes poliméricos condutores de calor podem ser preparados por polimerização eletroquímica de naftaleno/carbazol. Carbazóis também têm sido utilizados como fotocondutores e semicondutores. Vários alcalóides que possuem a estrutura do carbazol em sua composição apresentam propriedades anti-bactericidas, anti-tumorais, anti-inflamatórios, psicotrópicas e anti-histamínicas.^{30,31}

2.3.4. Piridinas

A piridina apresenta a estrutura química do benzeno, com um dos carbonos substituídos por um átomo de nitrogênio. É um composto aromático, assim como o benzeno. A **Figura 5(a)** apresenta a estrutura química da piridina.²⁶

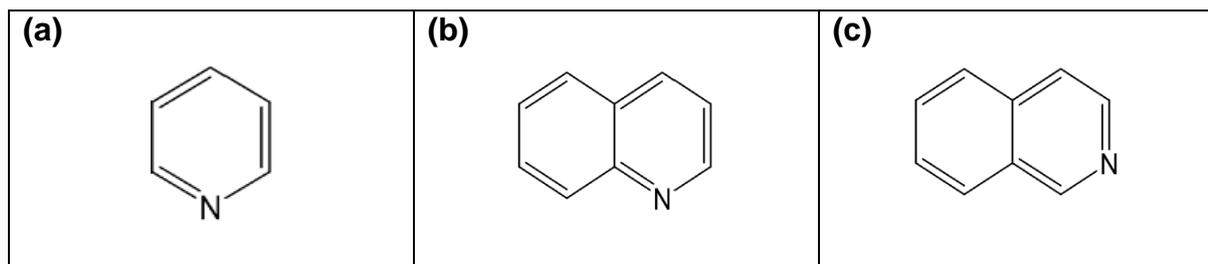


Figura 5. Estruturas químicas dos compostos nitrogenados básicos: piridina **(a)**, quinolina **(b)** e isoquinolina **(c)**.

A piridina e seus derivados encontram aplicações onde a bioatividade é importante, como em drogas medicinais e agrotóxicos.⁹ Piridina e picolinas (metil-piridinas) tem sido amplamente utilizadas como solventes em química orgânica. Grandes quantidades de piridina são utilizadas como matéria-prima para agroquímicos, tais como herbicidas (paraquat e diquat), inseticidas (clorpirifós), fungicidas (piritionato de zinco) e compostos farmacêuticos. O uso principal do composto 2-metil-piridina é como precursor do 2-vinil-piridina, mas também é utilizado na síntese de agroquímicos e produtos farmacêuticos, tais como nitrapirina que tem função de prevenir perdas de amônia presente em fertilizantes e picloran, um herbicida. O composto 3-metil-piridina tem como principal utilização a síntese do clorpirifós (inseticida), butil-fluazifop (herbicida), produtos farmacêuticos e aditivos alimentares como niacina e sua amida correspondente. O composto 4-metil-piridina tem seu uso principal destinado à produção da isoniazida, um agente antituberculose, bem como na síntese do 4-vinil-piridina e polímeros subsequentes.³² Os compostos piridínicos apresentam alta estabilidade térmica, porém são facilmente oxidados por agentes oxidantes fortes. Oxigênio molecular e hidroperóxidos não possuem a capacidade de oxidar os compostos piridínicos sob condições ambientes. Contudo, em altas temperaturas, esses compostos podem ser oxidados.²⁷

2.3.5. Quinolinas e Isoquinolinas

Quinolina e isoquinolina também são conhecidas como benzopiridinas, pois apresentam nas suas estruturas químicas um anel benzênico e outro piridínico. São compostos aromáticos, assim como a piridina e o benzeno.²⁶ As **Figuras 5(b)** e **5(c)** apresentam as estruturas químicas desses compostos. As quinolinas, compostos de caráter básico, apresentam comportamento químico semelhante ao das piridinas. A

quinolina tem seu uso principal voltado à fabricação de ácido nicotínico (vitamina B3) que, por sua vez, possui a função de prevenir pelagra (doença devida à carência de vitamina PP ou B3, que se manifesta por lesões cutâneas e distúrbios digestivos e nervosos) em humanos. A quinolina também possui propriedades anti-sépticas e antipiréticas.⁹ Compostos quinolínicos são importantes constituintes de produtos sintéticos com atividade farmacológica, sendo aplicados para o tratamento de malária e HIV, devido a sua grande atividade anti-retroviral. Alguns compostos derivados da quinolina têm sido reportados como inibidores de corrosão de aço.³³

Outra característica da quinolina é a resistência à ação de agentes oxidantes moderados. As concentrações de oxigênio e peróxido que são comumente encontradas nos combustíveis apresentam pequeno ou nenhum efeito na estrutura do anel quinolínico. Sob a ação de agentes oxidantes fortes há a formação de óxidos nitrogenados.²⁷

2.4. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ALCATRÃO

Devido aos baixos níveis de concentração dos compostos nitrogenados e do teor de complexidade das amostras, etapas de isolamento e fracionamento, de acordo com as características químicas dos interferentes e compostos de interesse, podem tornar-se necessárias para a determinação de nitrogenados em derivados de carvões.

Os hidrocarbonetos presentes em amostras de combustíveis prejudicam a detectabilidade dos compostos nitrogenados, em análises cromatográficas.³⁴ Portanto, esses interferentes devem ser removidos afim de não prejudicar sua detecção e identificação.

A separação entre compostos nitrogenados de caráter neutro e básico é comumente efetuada através de etapas de pré-fracionamento da amostra. Os compostos nitrogenados básicos podem ser separados através da extração ácida com utilização de HCl e H₂SO₄, por exemplo; já os compostos neutros podem ser isolados através da ação de adsorventes como óxido de alumínio.²¹ Tanto a extração líquido-líquido quanto líquido-sólido são técnicas morosas e não proporcionam boa seletividade e quantificação.³⁵

A cromatografia gasosa aliada a diferentes técnicas de detecção, tais como detector de emissão atômica (AED, do inglês *Atomic Emission Detector*),³⁶ quimiluminescência de nitrogênio (NCD, do inglês *Nitrogen Chemiluminescence detector*),^{35,37} nitrogênio e fósforo (NPD, do inglês *Nitrogen-Phosphorus Detector*)²³ e espectrometria de massas (MSD, do inglês *Mass Spectrometer Detector*)^{38,39} tem sido amplamente utilizada para a determinação de compostos nitrogenados em diferentes matrizes.

Burchill et al.⁴⁰ compararam a eficiência de quatro diferentes métodos de isolamento na análise de compostos nitrogenados básicos, em alcatrão de carvão. Os autores utilizaram extração aquosa ácida com H₂SO₄; fracionamento com resina de troca catiônica; cromatografia líquida em coluna aberta com utilização de sílica modificada (OPN/Porasil C GC Durapak 80 - 100 mesh) e cromatografia de coordenação, com a utilização de FeCl₃/Chromosorb W. A cromatografia de coordenação baseia-se na capacidade que alguns compostos heteroatômicos apresentam de formar complexos coloridos com íons de metais de transição. Pares de elétrons não-ligantes de átomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre coordenam-se com orbitais *d* parcialmente preenchidos do íon metálico para formar uma ligação covalente. Para tanto, é necessário a imobilização de um sal de metal de transição em um suporte inerte ou incorporação em resina de troca catiônica. A análise por GC/MS mostrou que a extração aquosa ácida e por troca catiônica foram as técnicas mais seletivas para o isolamento dos compostos nitrogenados básicos. Em outro trabalho dos mesmos autores⁴¹ foi utilizada a extração aquosa ácida para a investigação dos compostos nitrogenados básicos em dois diferentes alcatrões de carvão. Os autores utilizaram a cromatografia gasosa com detector seletivo para nitrogênio com chama alcalina - GC-AFD (do inglês *nitrogen-selective alkali flame detection*) e GC/MS para confirmação da identidade dos analitos. Foram tentativamente identificados cerca de 90 compostos nitrogenados em cada um dos alcatrões, pertencentes às classes das piridinas, quinolinas, fenil-aminas, azafluorenos, benzoquinolinas, entre outros.

Objetivando a caracterização de compostos nitrogenados básicos em alcatrão, Das et al.⁴² desenvolveram metodologia envolvendo etapas como extração ácida, fracionamento, derivatização e análise por GC/MS. A etapa de extração ácida compreendeu o uso de ácido sulfúrico sendo que, posteriormente, esse extrato foi neutralizado com hidróxido de sódio e o pH ajustado a 12, a fim de obter-se a

liberação dos compostos básicos para o meio. O extrato contendo os compostos básicos foi submetido à processo de separação, de acordo com a polaridade, onde obteve-se quatro diferentes frações. O adsorvente utilizado para a separação das frações foi sílica gel. As quatro frações foram obtidas com o uso dos seguintes eluentes: mistura 1:1 de éter de petróleo e benzeno; benzeno; mistura 1:1 de benzeno e éter; e acetona. A maior quantidade de compostos aza-arenos são encontrados na fração I, juntamente com hidrocarbonetos aromáticos como interferente. Na fração II encontra-se mistura de aza-arenos, principalmente piridinas e aminas. As aminas são principais constituintes das frações III e IV. Compostos como aminonaftalenos foram detectados nas frações II e III, bem como aminoindanos e anilinas nas frações III e IV. O processo de derivatização foi realizado com uso do anidrido trifluoroacético em presença de trietil-amina, a fim de distinguir as aminas dos aza-arenos.

Jiang et al.⁴³ caracterizaram quimicamente alcatrão obtido por pirólise em leito fixo. Os autores utilizaram pré-fracionamento da amostra através do uso da cromatografia em coluna preparativa com sílica gel e alumina como adsorventes. As diferentes classes de compostos foram separadas de acordo com a polaridade, sendo divididas em cinco frações a saber: compostos alifáticos, aromáticos, ésteres e polares. Os solventes de eluição utilizados foram pentano, benzeno, acetato de etila e metanol, respectivamente. As análises por GC/MS revelaram que a fração aromática continha hidrocarbonetos mono e policíclicos aromáticos e compostos contendo nitrogênio e enxofre. Dentre os hidrocarbonetos, compostos como naftaleno, indeno, bifenila, fenantreno, antraceno, pireno e seus análogos foram detectados em maior quantidade. Para a classe dos nitrogenados foram detectadas maiores quantidades de compostos piridínicos, quinolínicos e indólicos. Derivados do tiofeno foram os principais compostos detectados referente à classe dos sulfurados.

A extrografia é um procedimento que combina ambas técnicas de extração e cromatografia, permitindo o fracionamento de uma amostra em diferentes classes químicas. É aplicada, principalmente, para amostras de alcatrão de carvão e petróleo.⁴⁴ O processo de extrografia foi utilizado por Granda et al.⁴⁵ para fracionamento de amostras de piche derivado de alcatrão de carvão e petróleo. A técnica proporciona um bom fracionamento em um tempo relativamente reduzido. A amostra foi solubilizada em disulfeto de carbono e sílica gel adicionada a essa

solução. Após a mistura, o solvente é eliminado através do uso de rotavapor e, em seguida, o material seco é adicionado a uma coluna de vidro para posterior fracionamento. Foram obtidas seis frações de diferentes polaridades, resultando em compostos alifáticos, aromáticos, heteroaromáticos neutros, monofenóis, nitrogenados básicos e compostos altamente polares, que foram eluídas com os seguintes solventes: hexano, mistura de 64% de hexano com 36% de benzeno (vol. %), clorofórmio, mistura de 95% de clorofórmio com 5% de éter dietílico (vol. %), mistura de 93% de clorofórmio com 7% de etanol (vol. %) e piridina, respectivamente. A caracterização das frações foi realizada através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e por GC/MS. Na fração 3 foram detectados compostos contendo grupos NH, evidenciados pelas bandas em 3400 cm^{-1} , sendo que a presença de compostos nitrogenados de caráter neutro, nessa fração, foi confirmada por GC/MS. Na fração 4 tem-se a detecção de compostos básicos derivados da acridina, com banda observada em 1515 cm^{-1} . Na fração 5 o espectro revela banda na região de 1650 cm^{-1} indicando a presença de grupos amídicos. Resultados de GC/MS revelam que esses compostos são diferentes dos eluídos na fração 4.

A **Tabela II** mostra alguns trabalhos que determinaram compostos nitrogenados, entre outros, em alcatrão a partir de diferentes técnicas de análise e preparo de amostra.

Tabela II. Trabalhos publicados com determinação de compostos nitrogenados em alcatrão.

Analitos	Preparo da amostra	Análise	Ref.
Compostos nitrogenados	Fracionamento em coluna aberta com alumina como FE e eluição com hexano, tolueno e clorofórmio.	GC/MS	14
Caracterização química	Extrografia com alumina como FE	GC/MS, RMN, FT-IR, GC-FID, TGA e DTA	44
Frações ácidas e fenóis, bases, hidrocarbonetos, compostos polares neutros e aromáticos	Extração líquido-líquido	GC/MS	46
Nitrogenados básicos	Extração com HCl seguida de ajuste a pH 11 com NaOH e nova extração com éter	GC/MS	47
Hidrocarbonetos aromáticos, compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados	Destilação à pressão atmosférica: F3 (170-210 °C), F4 (210-230 °C), F5 (230-270 °C) e F6 (270-300 °C)	GC-FID e FT-IR	48
Compostos aromáticos e polares	Soxtec	CCD e GC-FID	49
Caracterização química	Dissolução em diclorometano	GC-TCD	50
Compostos saturados, aromáticos e polares	Fracionamento com solvente (pentano e benzeno) seguido de fracionamento em coluna aberta com sílica como FE	LC/MS, GC/MS e GPC	51
Nitrogenados básicos e neutros, poliaromáticos hidroxilados	USE, fracionamento com sílica modificada com HCl e HPLC preparativa	GC/MS	52
Compostos nitrogenados	Dissolução em THF	GC-NCD	53
Compostos nitrogenados	Extração com sílica gel empregnada com $Al_2(SO_4)_3$ e soxhlet	GC-FID e FT-IR	54
Compostos nitrogenados básicos	Cromatografia por troca iônica (Amberlyst 15)/fracionamento com transferência de carga com ácido pícrico/precipitação de cloridratos com HCl	GPC	55
Compostos nitrogenados	Fracionamento com transferência de carga com iodo	GC-FTD, GC-FID, GC/MS	56
Compostos nitrogenados	-	GC-NCD	57
Caracterização química	Fracionamento com solvente (piridina, THF, tolueno, tetracloreto de carbono e ciclohexano)	RMN ^{13}C , RMN 1H , EIMS	58
Compostos nitrogenados básicos	Dissolução com DCM, seguida de extração ácida com H_2SO_4 e posterior ajuste de pH a 11 com NaOH	GC-FID, GC/MS	59
Pirróis e fenóis	Extração com metanol/precipitação com hexano	FD/MS e FT-IR	60
Caracterização química	Cromatografia planar com sílica gel como FE e eluição com THF, clorofórmio/metanol, tolueno e pentano.	GPC, UV-F e MS	61
Compostos nitrogenados	Soxhlet	GPC, MS	62

Apesar de proporcionarem ótimos resultados, essas técnicas de análise apresentam limitada capacidade de pico e, devido à alta complexidade da amostra de alcatrão, a identificação das classes e subclasses de compostos nitrogenados fica prejudicada. Por exemplo, os compostos da classe química dos indóis coeluem com quinolinas e os carbazóis com acridinas, prejudicando a análise e levando a um baixo grau de informação analítica. Uma rigorosa etapa de preparação da amostra pode minimizar esses problemas, mas muitas técnicas são morosas e de alto custo.¹⁹ Neste sentido, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma ótima alternativa para resolver e/ou minimizar a limitada resolução analítica das técnicas convencionais de separação.

2.5. CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE - GC×GC

2.5.1. Princípio da Técnica

A GC×GC é uma técnica multidimensional que utiliza dois mecanismos ortogonais de separação a fim de aumentar o poder de resolução e capacidade de pico da técnica, através do aumento de seletividade. A cromatografia multidimensional pode ser subdividida em duas categorias: (a) cromatografia multidimensional, 2D-GC, onde somente uma fração específica do efluente da primeira coluna é introduzida na segunda coluna e (b) 2D-GC abrangente ou GC×GC, onde toda fração eluente da primeira coluna ou uma parte significativa da mesma é introduzida na segunda coluna para posterior separação.⁶³

A GC×GC é uma poderosa ferramenta analítica desenvolvida por Liu e Phillips⁶⁴ em 1991. Baseia-se na separação dos compostos através de duas colunas cromatográficas de diferentes mecanismos de retenção. As colunas são acopladas em série, sendo a da primeira dimensão (¹D) comumente de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 a 0,32 mm. A coluna da segunda dimensão (²D) deve ser mais curta, do tipo *fast-GC*, para que o perfil de separação obtido na ¹D seja mantido.⁶⁵ Um parâmetro importante que diferencia a GC×GC de outras técnicas multidimensionais é a presença do modulador. O modulador encontra-se acoplado

entre as duas colunas cromatográficas e tem a função de amostrar e focalizar as estreitas frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar essa porção, rapidamente, para a segunda coluna.⁶⁶ A **Figura 6** apresenta um diagrama representativo de um sistema cromatográfico da GC×GC.

O modulador, ao focalizar o efluente proveniente da ¹D e introduzir o mesmo na ²D, deve fazê-lo em uma frequência correta de amostragem para que a resolução cromatográfica encontrada na primeira separação seja mantida. Uma amostragem de 3 a 4 fatias por pico proveniente da primeira dimensão é ideal para manter o perfil de separação obtido na primeira coluna. O período de amostragem corresponde ao período de modulação (P_M), que é a duração de um ciclo completo de modulação, e ao tempo de separação na coluna da segunda dimensão. Devido ao tempo de separação da segunda dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 segundos, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica.⁶⁸

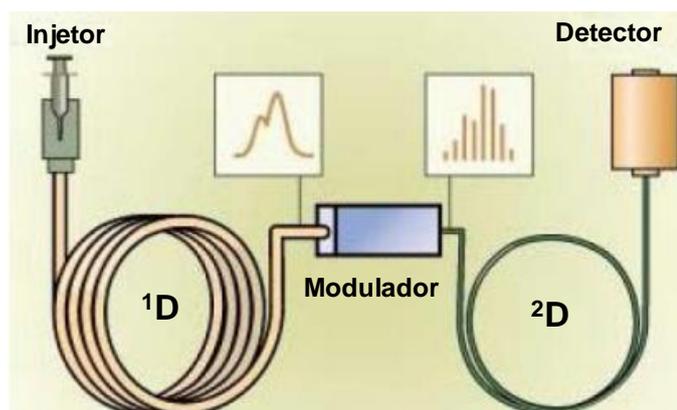


Figura 6. Diagrama dos constituintes da GC×GC. Adaptado da referência 67.

Na GC×GC o termo *abrangente* é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo, seja introduzido na segunda dimensão, sem perda de separação obtida na primeira coluna. Neste tipo de separação, três fatores devem ser observados: (I) todos os constituintes da amostra estão sujeitos a duas separações de mecanismos distintos; (II) os constituintes da amostra separados na ¹D seguirão separados na ²D e (III) o perfil de eluição de ambas as colunas é mantido.⁶⁹⁻⁷¹

Em geral, a GC×GC apresenta quatro vantagens sobre a 1D-GC: (1) aumento de resolução; (2) aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do

soluto na 2D , favorecendo a detecção de componentes em nível de traços; (3) construção de cromatograma 2D (bidimensional) com estruturação por compostos quimicamente similares e (4) aumento da capacidade de pico.^{72,73}

Capacidade de pico é o número máximo de componentes que podem ser separados em um determinado intervalo de tempo, com uma resolução específica.⁶⁹ A capacidade de pico teórica de um sistema multidimensional é dado pela soma da capacidade de pico individual de cada coluna cromatográfica.⁷⁴ A capacidade de pico total para um sistema multidimensional pode ser dado pela **equação 1**:

$$\bar{n}_{\text{total}} = n \times \bar{n} \text{ de colunas} \quad \text{Equação 1}$$

Onde \bar{n} é a média da capacidade de pico de cada coluna.

Para a GC×GC, a capacidade de pico total é dada pelo produto da capacidade de pico individual de cada coluna:⁷⁴

$$n_{\text{total}} = n_{\text{col 1}} \times n_{\text{col 2}} \quad \text{Equação 2}$$

A **Figura 7** ilustra a capacidade de pico alcançada pela 1D-GC e pela GC×GC.

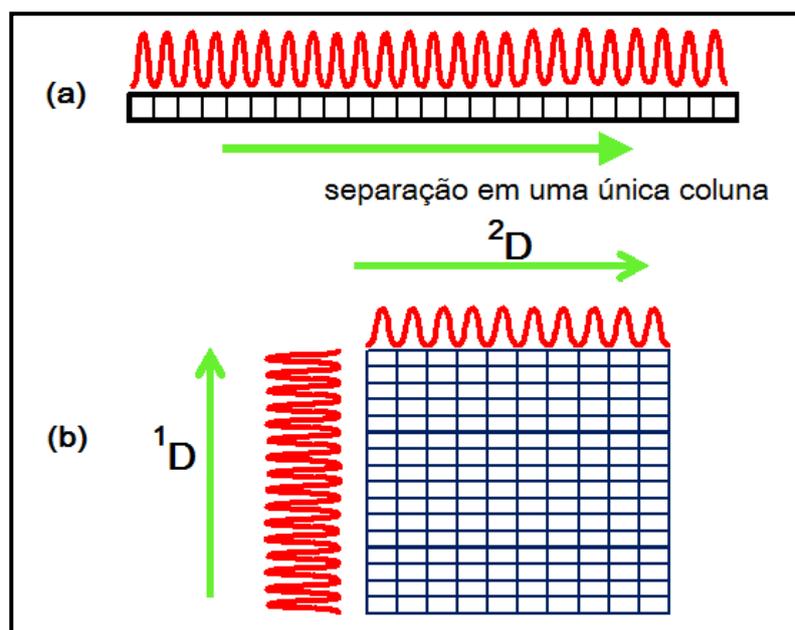


Figura 7. Ilustração da capacidade de pico teórica (a) na 1D-GC e (b) na GC×GC. Adaptado da referência 74.

A partir da visualização da **Figura 7** fica evidente que a capacidade de pico alcançada para a GC×GC é muito maior que a obtida para a 1D-GC.⁷⁴ Por exemplo,

se a primeira dimensão tem uma capacidade de pico de 500 e a segunda dimensão de 5, logo a capacidade de pico máxima da técnica será de 2500. Para que se consiga alcançar esse valor na 1D-GC seriam necessários 10 milhões de pratos teóricos, ou seja, um número 50 vezes maior do que o disponível na técnica monodimensional.⁷⁵ No entanto, a capacidade de pico sugerida pela **equação 2** não pode ser alcançada devido à perdas de massa na transferência do efluente para a segunda coluna.⁷⁴

A ortogonalidade de um sistema multidimensional é verificada quando os mecanismos de separação das duas colunas são completamente independentes. Geralmente, a fase estacionária da ¹D é apolar, ou de baixa polaridade, onde o processo de separação ocorre por diferenças no ponto de ebulição dos analitos; já a coluna da ²D possui fase estacionária polar, ou de média polaridade (separação por polaridade). Esse fator é de grande importância, pois determina a magnitude da separação no espaço bidimensional, sem obrigatoriamente promover ótima resolução cromatográfica. A eficiência da separação depende do tipo de amostra e do conjunto de colunas empregado na primeira e segunda dimensão e não, necessariamente, da ortogonalidade do sistema. Na prática, existe uma relação direta entre ortogonalidade e aumento na capacidade de pico.^{69,76,77}

Mondello et al.⁷³ descrevem a GC×GC como sendo uma das inovações mais revolucionárias na cromatografia gasosa. Os autores também afirmam que, provavelmente, a diferença do poder de separação entre a GC×GC e a 1D-GC seja ainda maior do que a diferença existente entre as colunas capilares e as empacotadas.

2.5.2. Moduladores

O modulador é um componente essencial da técnica e está localizado entre as duas colunas cromatográficas. É considerado o "coração" ou a "chave" da técnica.⁷⁸ A conservação de massa e compressão da banda do analito no modulador possibilitam um aumento de sinal de aproximadamente 50 vezes a altura do pico. A dispersão da banda do soluto, que é inerente ao processo cromatográfico, pode ser revertida ou minimizada, pois o modulador permite a focalização das bandas e, com isso, aumento da sensibilidade.⁷⁵

Os moduladores podem ser divididos em duas classes principais: moduladores térmicos e moduladores de válvulas. Os moduladores térmicos são os mais utilizados e são classificados em dois grupos: criogênico e de aquecimento.⁶⁶

Um dos moduladores utilizados neste trabalho é o térmico (criogênico) de dois estágios, com quatro jatos de nitrogênio (*quad jet*), sendo dois jatos frios de N₂ resfriados por nitrogênio líquido e outros dois jatos quentes aquecidos pelo próprio modulador que encontra-se dentro do forno do cromatógrafo. Nos dois primeiros estágios ocorre a concentração e a reconcentração da banda cromatográfica, respectivamente, proveniente da primeira coluna. Dentro de um único período de modulação ocorrem quatro situações distintas: (1) no 1º estágio há o aprisionamento da banda cromatográfica proveniente da primeira coluna pela ação de um jato frio; (2) liberação do efluente para o 2º estágio, através de um jato quente; (3) no 1º e 2º estágios ocorre novamente o aprisionamento da banda e (4) no 2º estágio ocorre a liberação do efluente amostrado, através do jato quente, com a liberação para a coluna da segunda dimensão. Cada modulação produz o fatiamento do pico, sendo que o número de fatias amostradas dependerá do período de modulação e da largura do pico proveniente da primeira dimensão.⁷⁹ A **Figura 8** apresenta o processo de modulação para o modulador térmico de quatro jatos.

Outro modulador utilizado neste trabalho é o de *loop*, desenvolvido por Ledford et al.⁸⁰ O modulador de *loop* é composto de dois estágios e emprega um jato de nitrogênio frio e outro quente direcionados para um tubo capilar na forma de *loop*. A liberação do jato frio faz com que ocorra a formação de dois pontos de resfriamento no tubo capilar, fazendo com que as bandas cromatográficas, nestes pontos, sejam aprisionadas. Enquanto o jato frio funciona continuamente, o jato quente atua periodicamente, causando o aquecimento dos pontos resfriados e liberação dos analitos aprisionados anteriormente pelo jato frio. O comprimento do *loop* é de aproximadamente 60 - 100 cm de comprimento e, com isso, o material retido leva poucos segundos para passar do primeiro para o segundo ponto resfriado. A modulação de dois estágios é dada, então, pelos pulsos de jato quente, que são ligados e desligados periodicamente.^{80,81} Na **Figura 9** é possível observar o modulador de *loop*.

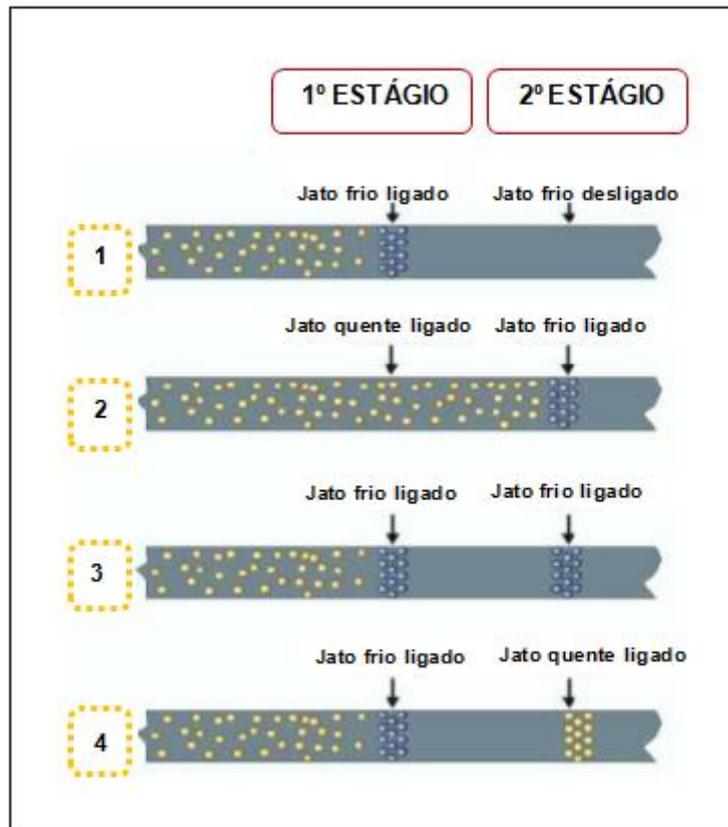


Figura 8. Representação do processo de modulação. Adaptado da referência 79.

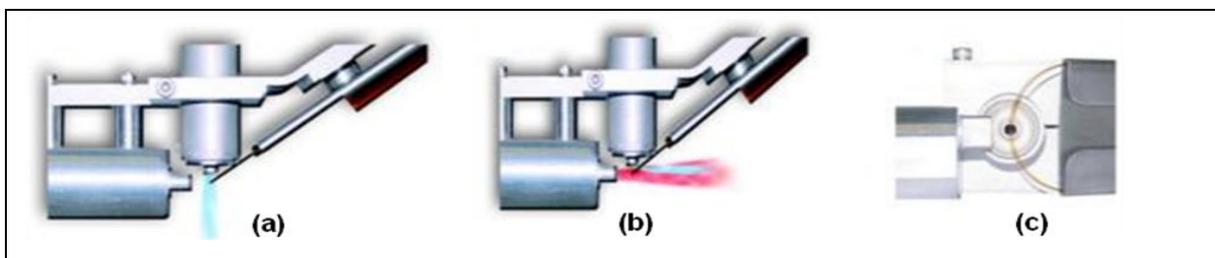


Figura 9. Modulador *loop* de dois estágios: (a) jato frio - focaliza; (b) jato quente - libera; (c) *loop* do modulador. Adaptado da referência 82.

2.5.3. Interpretação dos Dados

Devido à elevada capacidade de pico da técnica, a GC×GC gera uma quantidade de dados que são duas ou três vezes maiores que a obtida pela cromatografia convencional.⁸³ Em função disto, a interpretação dos dados gerados na técnica deve ser realizada através de softwares específicos. A **Figura 10** apresenta a construção da representação gráfica gerada por um sistema cromatográfico bidimensional abrangente.

Na **Figura 10 (A)** tem-se uma banda cromatográfica composta por três analitos que não foram separados na 1^{D} . A utilização de técnicas monodimensionais convencionais levaria à falsa impressão da detecção de apenas um único analito. Essa banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador. Para que o perfil cromatográfico obtido na 1^{D} seja mantido, cada pico eluído da primeira coluna deve ser fatiado de três a quatro vezes num sistema cromatográfico adequado,⁸⁵ o que resulta na formação de, no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na 2^{D} , gerando o cromatograma bruto da 2^{D} - **Figura 10 (B)**. Com o auxílio de softwares específicos cada cromatograma individual da 2^{D} é fatiado e disposto lado a lado, como pode ser observado na **Figura 10 (C)**. Para facilitar a interpretação, os cromatogramas são convertidos em diagramas tridimensionais **(D)**, onde o eixo x é representado pela separação na 1^{D} , o eixo y a separação na 2^{D} e um terceiro eixo, z, representa a intensidade do sinal gerado pelo detector. O software utiliza o período de modulação e o tempo em que ocorrem os pulsos de injeção para a segunda coluna para fatiar o cromatograma original e gerar o cromatograma da segunda dimensão.⁶⁵

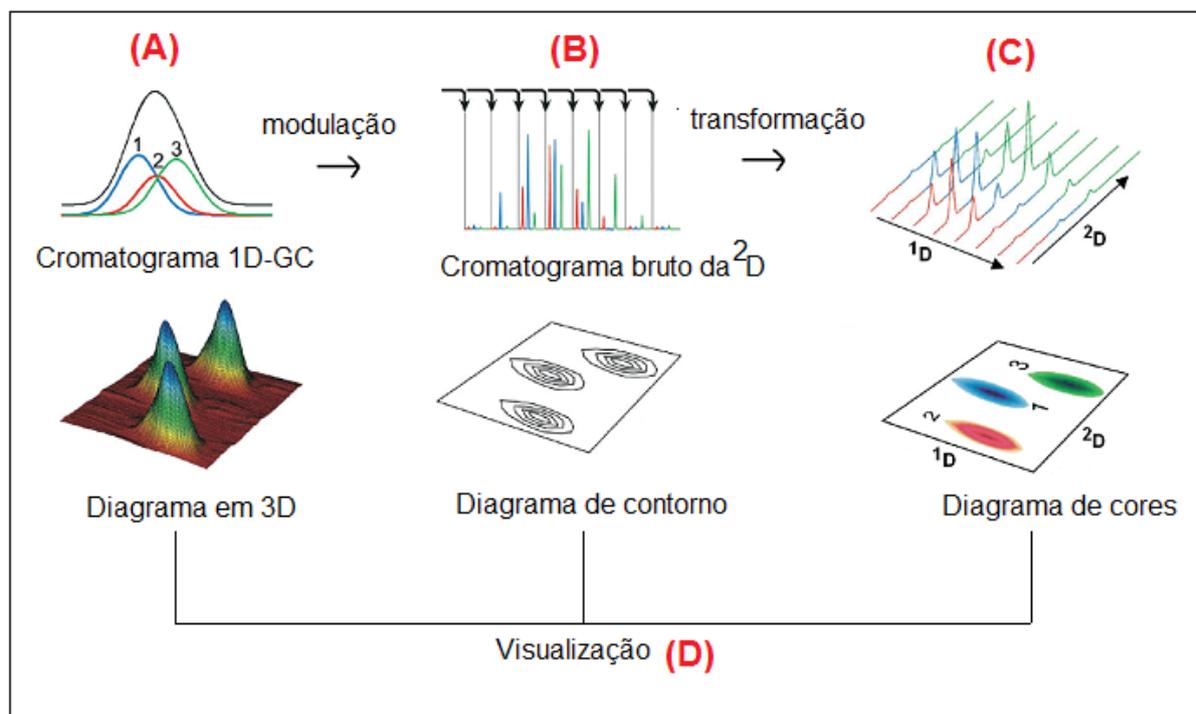


Figura 10. Geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC. Adaptado da referência 84.

Uma alta frequência de amostragem é extremamente necessária para reconstrução adequada dos picos estreitos provenientes da separação na segunda dimensão e também para a separação de picos em co-eluição, através da deconvolução espectral.⁷⁸ A deconvolução é um processo matemático, realizado pelo software do equipamento, que permite a separação entre espectros de massas sobrepostos de picos cromatográficos coeluídos. Os softwares de deconvolução são ferramentas poderosas, pois eles executam automaticamente quase que perfeita subtração de ruído de fundo (*background*) dos espectros de massas distintos, objetivando a identificação dos componentes individuais dentro de uma mistura que tenha sido minimamente separada por cromatografia.⁸⁶ Esse processo somente é possível em função das altas taxas de aquisição de dados permitidas pelo analisador de massas. Com isso, em muitos casos, não se faz necessária uma ótima separação entre os picos para que se obtenha resultados confiáveis.

2.5.4. Detecção

Outro parâmetro importante na técnica é o sistema de detecção. Os detectores utilizados na GC×GC devem apresentar volumes pequenos e rapidez na velocidade de aquisição de dados (50 – 200 Hz), evitando-se alargamento de pico por volume extra-coluna e reconstrução incorreta do pico, respectivamente.^{78,87} Alguns detectores vêm sendo empregados na determinação de compostos nitrogenados em combustíveis fósseis, e dentre eles estão o detector de espectrometria de massas, de nitrogênio e fósforo e de quimiluminescência de nitrogênio.

O espectrômetro de massas é um instrumento que mede a razão massa/carga (m/z) de íons em fase gasosa, fornecendo a abundância de cada espécie iônica.⁸⁸ É uma técnica utilizada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Uma vez que as moléculas estejam ionizadas, os íons são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com m/z característica de cada molécula.⁸⁹ O detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (TOFMS, do inglês *Time of Flight Mass Spectrometry*) é o mais utilizado nas análises por GC×GC, pois possui frequência de aquisição de dados de 50 a 500 Hz e possibilita acesso a informações estruturais

dos analitos, maior sensibilidade, deconvolução espectral, possibilita a amostragem simultânea de todos os íons para cada espectro de massas, tendo como desvantagem seu alto custo.⁶⁸ O analisador de massas do tipo quadrupolar apresentava uma única desvantagem em relação ao TOF, que era a baixa taxa de varredura (até 25 Hz). Mais recentemente desenvolveram-se quadrupolos 'rápidos', com taxas que chegam a mais de 50 Hz, podendo, então, ser compatíveis com a taxa de geração de picos do GCxGC, contudo ainda se deve otimizar o sistema de detecção para que se consiga maior velocidade de aquisição de dados.⁸⁶

O analisador quadrupolar é constituído de quatro hastes paralelas, onde os pares opostos das hastes estão conectados eletricamente, com uma voltagem com radiofrequência de 180° fora de fase aplicada entre eles. Em um valor específico de voltagem, íons de uma determinada razão m/z atravessam o quadrupolo descrevendo uma trajetória estável.⁹⁰ O esquema de um analisador quadrupolar encontra-se na **Figura 11**.

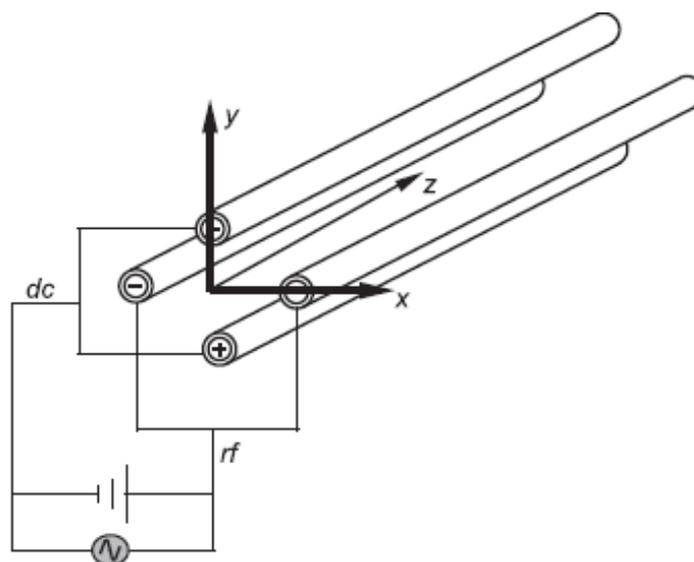


Figura 11. Esquema simplificado do analisador de massas quadrupolar, onde rf significa radiofrequência e dc é corrente contínua.⁹⁰

O analisador de massas do tipo quadrupolo tem a vantagem de poder trabalhar em dois modos: modo de varredura completa (*FULL SCAN*) ou modo de monitoramento seletivo de íons (*SIM*, do inglês *Selective Ion Monitoring*). No modo *FULL SCAN* escolhe-se uma determinada faixa de m/z a ser analisada, já no modo *SIM* a sensibilidade é aumentada devido ao monitoramento de poucas razões m/z , fazendo com que ocorra um aumento na taxa de aquisição dos dados, mas perda da informação espectral.⁸⁶

A diferença principal entre os dois analisadores de massa é que o quadrupolo filtra e descarta íons a fim de que apenas alguns com determinadas m/z tenham uma trajetória estável no analisador e cheguem ao detector. No TOF há a contagem de todos os íons que chegam ao analisador.⁶⁸ Esses íons apresentam idêntica energia cinética, pois são gerados na mesma fonte de íons. No entanto, suas velocidades alcançadas no tubo de voo do espectrômetro serão apenas diferenciadas pelas suas massas, visto que a velocidade é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa do íon. Com isso, ao adentrarem no analisador de massas, são acelerados de forma diferenciada dentro do tubo, devido às suas diferentes razões m/z e, por isso, chegam ao detector em tempos diferentes.⁹⁰ Íons com maiores m/z terão velocidades menores e chegarão mais tardiamente ao detector. Portanto, pela medida do tempo de voo, ou seja, o tempo que um determinado íon leva para percorrer o tubo do analisador de massas até o detector, pode-se deduzir sua m/z e, conseqüentemente, a identidade de um analito.⁶⁸ Na **Figura 12** pode ser visualizado o TOFMS.

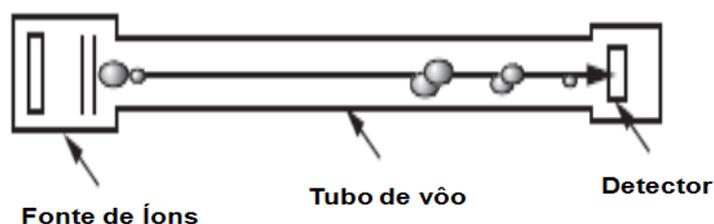


Figura 12. Esquema simplificado do analisador de massas por tempo de voo.⁹⁰

O NPD (do inglês, *Nitrogen Phosphorus Detector*) é um detector do tipo termiônico (TID - do inglês, *Thermionic Detector*). O termo TID é referente à natureza do processo de ionização, em que as moléculas são convertidas em íons negativos através da extração de elétrons emitidos de uma superfície sólida aquecida (pérola). A pérola encontra-se acima do jato no detector e é constituída de um sal de metal alcalino em uma matriz cerâmica inorgânica, funcionando como uma fonte termiônica eletricamente aquecida (**Figura 13**).⁸⁷ A razão dos gases hidrogênio/ar é bastante baixa e é insuficiente para estabelecer uma chama. No entanto, há formação de um plasma ao redor da fonte termiônica, o que dificulta a ionização de hidrocarbonetos. Íons alcalinos dispostos na superfície da pérola facilitam o

processo de ionização de compostos que contenham átomos de nitrogênio e fósforo. O sinal gerado pelo detector é proporcional ao número de íons coletados.⁹¹

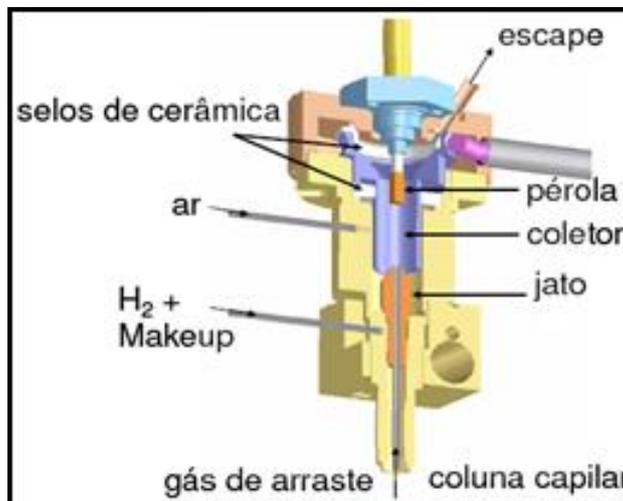


Figura 13. Esquema do detector de nitrogênio e fósforo (NPD).⁹²

O princípio de operação e o mecanismo de ionização do NPD ainda não foram completamente compreendidos. Duas diferentes teorias sobre o processo de ionização são sugeridas: a teoria da ionização em fase gasosa proposta por Kolb e Bischoff e a teoria da ionização superficial, proposta por Patterson et al.⁹⁴ O mecanismo mais aceito atualmente é o da ionização superficial,⁸⁷ em que os átomos do metal alcalino são ionizados pela colisão com as partículas do plasma.⁹³ Os átomos do metal alcalino não deixam a superfície da pérola, mas catalisam a transferência de elétrons na sua superfície.⁸⁷ De acordo com a teoria de ionização em fase gasosa, o sal alcalino tem que ser vaporizado a uma temperatura de 600 a 800 °C. No entanto, devido à fonte apresentar uma vida útil relativamente longa, os íons alcalinos teriam que ser retirados da superfície da fonte carregada e reciclados. Devido a essa dificuldade, a teoria da ionização superficial apresenta maior aceitação.⁹⁴

A resposta gerada pelo NPD é fracamente afetada pela estrutura química dos compostos, ou pela disposição do átomo de nitrogênio na molécula. Porém, o conteúdo de nitrogênio presente na molécula é um parâmetro de bastante importância. Para compostos que apresentam baixas respostas, quando comparados a outros, tais como analitos com substituintes nitro e amida, pequenos desvios na resposta do detector são observados. As maiores respostas analíticas

geradas pelo detector são obtidas pela análise de compostos que são facilmente decompostos e geram radicais CN.⁹⁴ A seletividade e sensibilidade do NPD também dependem de variáveis experimentais, tais como corrente da fonte de aquecimento, localização da fonte, potencial do jato, razões de fluxo entre H₂ e ar e a escolha do gás de arraste.⁹³

O detector de quimiluminescência de nitrogênio (NCD - do inglês *Nitrogen Chemiluminescence Detector*) é um detector seletivo em que a emissão quimiluminescente é gerada pela reação entre ozônio e óxido nítrico (NO). O óxido nítrico reage com ozônio para formar dióxido de nitrogênio no estado excitado, sendo que, ao retornar ao estado fundamental, há emissão de luz na região espectral do vermelho e do infravermelho (600-3200 nm). A luz emitida é diretamente proporcional à quantidade de nitrogênio na amostra. A **Equação 3** exemplifica o mecanismo de detecção.⁹⁵



A geração de espécies quimiluminescentes de nitrogênio, NO, é bastante simples. Para que ocorra a conversão dos compostos nitrogenados da amostra a NO é necessário que esses analitos sejam submetidos ao processo de combustão oxidativa, com presença ou ausência de catalisador. A **Equação 4** exemplifica o processo de conversão dos analitos à espécie NO. Na **Figura 14** é apresentado um diagrama simplificado do NCD.^{95,96}

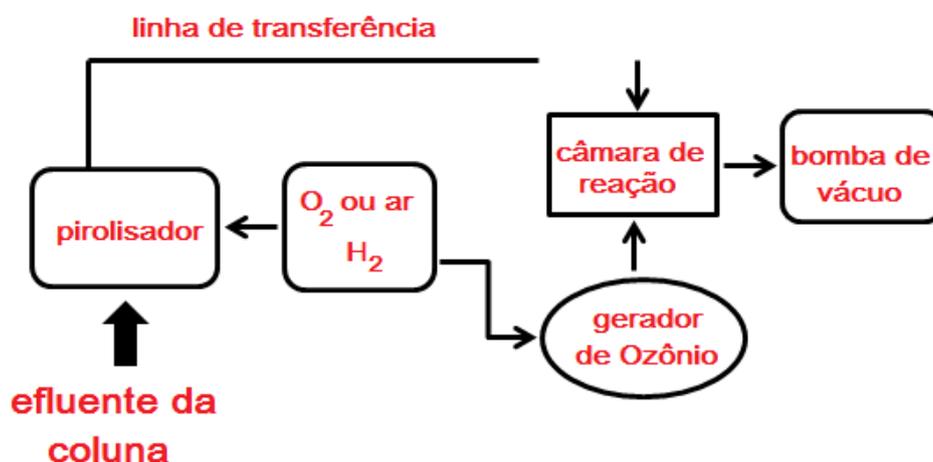
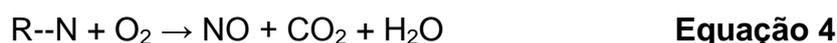


Figura 14. Diagrama simplificado de um detector de quimiluminescência de nitrogênio genérico. Adaptado da referência 95.

O sistema é constituído por um pirolisador que converte o efluente da coluna cromatográfica em NO; uma câmara de reação, onde ocorre a reação indicada na **Equação 3**; um dispositivo de detecção de fótons, geralmente um tubo fotomultiplicador com filtro óptico; um gerador de ozônio para abastecimento em fluxo contínuo e uma bomba de vácuo para manter à baixa pressão a câmara de reação, melhorando assim a eficiência da reação quimiluminescente.⁹⁵

O efluente da coluna adentra nos tubos cerâmicos de combustão dentro do pirolisador de aço inoxidável. O plasma formado pela queima de hidrogênio e oxigênio nos tubos de combustão converte todos os compostos nitrogenados presentes na amostra em óxido nítrico em temperaturas superiores a 1800 °C.^{95,96}

A sensibilidade do NCD é dependente de vários fatores como a eficiência da geração da espécie quimiluminescente; eficiência quântica da emissão quimiluminescente e da eficiência da detecção dos fótons. O uso de oxigênio/hidrogênio para a conversão a NO, na câmara de combustão, apresenta a vantagem de possibilitar um processo de combustão mais eficiente e, portanto, é provável que se obtenha uma menor interferência de outros compostos da matriz. No entanto, a introdução de hidrogênio, no processo de combustão, diminui significativamente a eficiência da produção de NO e, com isso, resulta em menor sensibilidade, quando comparado ao NCD que utiliza apenas oxigênio no processo.⁹⁵

2.5.5. Aplicação da GC×GC na Determinação de Compostos Nitrogenados em Combustíveis Fósseis

A determinação de compostos nitrogenados em amostras de combustíveis fósseis teve grande destaque na década de 80, sendo que a elucidação química e quantificação desses compostos foi amplamente explorada utilizando-se técnicas cromatográficas convencionais. A GC×GC foi introduzida no meio científico em 1991 e, desde então, poucos trabalhos tem sido reportados à respeito da especificação e determinação de compostos nitrogenados em combustíveis fósseis.

O primeiro trabalho publicado objetivando a especificação de compostos nitrogenados em combustíveis fósseis foi realizado por Wang et al., em 2004.⁹⁷ A técnica de GC×GC-NCD foi aplicada na análise de óleo diesel, sem etapa de pré-

fracionamento. A especificação de compostos nitrogenados nessa amostra foi bastante dificultada em função das baixas concentrações e da complexidade da matriz. Apesar dos autores proporem a especificação desses compostos, esse objetivo não foi alcançado. Contudo, percebeu-se a presença de compostos das classes dos indóis (C_0 a C_6) e carbazóis (C_0 a C_5). O estudo evidenciou a capacidade da GC×GC-NCD em avaliar a eficiência de processos de hidrogenação catalítica, pois percebeu-se que a maioria dos compostos nitrogenados básicos presentes na amostra foram removidos após esse tratamento.

Adam et al.^{35,37} utilizaram a GC×GC-NCD para a análise de óleo diesel, a fim de correlacionar as espécies detectadas com a origem da matéria-prima. Os autores também utilizaram a GC×GC/TOFMS para elucidação da composição química desses compostos e, devido à alta sensibilidade da técnica, foram capazes de identificar e quantificar inequivocamente alguns compostos.

von Mühlen et al.²³ desenvolveram metodologia analítica para a análise de gasóleo pesado utilizando a GC×GC-NPD. Compostos como quinolinas, benzoquinolinas, indóis, carbazóis e benzocarbazóis foram identificados e quantificados. Em outro estudo dos mesmos autores,⁹⁸ compostos nitrogenados foram caracterizados em gasóleo pesado através da GC×GC/TOFMS. A utilização de parâmetros como deconvolução espectral, tempos de retenção nas duas dimensões e co-injeção de soluções padrão possibilitou a identificação de 228 compostos nitrogenados com excelente similaridade espectral.

Dutriez et al.⁹⁹ desenvolveram metodologia de análise de compostos nitrogenados em frações pesadas de petróleo através da GC×GC-NCD. Essas frações foram analisadas em diferentes conjuntos de colunas e os melhores resultados de separação foram obtidos com a utilização de uma fase estacionária apolar na 1D e uma de média polaridade na 2D .

A GC×GC-NCD também foi utilizada por Lissitsyna et al.¹⁰⁰ Os autores utilizaram a técnica para especificação e quantificação de compostos nitrogenados em destilados médios do petróleo. Etapa de pré-fracionamento foi realizada com auxílio da extração em fase sólida, com uso de sílica como adsorvente. O fracionamento permitiu a extração de hidrocarbonetos e posterior separação entre compostos nitrogenados de caráter neutro (anilinas, indóis e carbazóis) e básico (piridinas, quinolinas e acridinas). Quatro conjuntos de colunas foram avaliados para a

separação desses compostos, sendo que um conjunto convencional de colunas proporcionou melhores resultados (DB-1/BPX-50). A concentração total de compostos nitrogenados nas amostras variaram de 20 a 1000 mg L⁻¹, indicando que a metodologia pode ser aplicada tanto para frações leves quanto pesadas.

Flego e Zannoni¹⁰¹ utilizaram a GC×GC/qMS para identificação e quantificação de compostos nitrogenados em duas frações de petróleo. A primeira fração contempla compostos com pontos de ebulição de até 365 °C e a segunda, compostos com pontos de ebulição acima desta temperatura. Nenhum pré-fractionamento da amostra foi realizado pelos autores, sendo apenas necessária a diluição da segunda fração. Na primeira fração foram detectados compostos como anilinas (C₀ a C₃), indóis (C₀ a C₄) e carbazóis (C₀ a C₃). No entanto, na fração pesada foram detectados apenas compostos carbazólicos (C₂ a C₅), sendo que os compostos C₅ alquil substituídos coeluíram com outros compostos contendo quatro anéis aromáticos.

A eficiência do uso do composto cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm⁺Cl⁻) na extração líquido-líquido de amostra de óleo diesel, visando remoção de compostos nitrogenados neutros, foi avaliada por Xie et al.¹⁰² Os autores utilizaram a GC×GC/qMS para análise dos extratos obtidos a partir de óleo contendo 13240 ppm de enxofre e 105 ppm de nitrogênio total. A análise da amostra bruta revelou a presença de alcanos lineares (C₈ até C₂₆) e compostos mono, di e triaromáticos, em função da estruturação química observada no diagrama bidimensional. Em relação aos compostos triaromáticos, foi possível identificar compostos como benzotiofenos, dibenzotiofenos e alquil dibenzotiofenos. No entanto, compostos nitrogenados não foram facilmente detectados. Após processo de extração, constatou-se uma redução de 50% dos compostos nitrogenados, enquanto que para os compostos sulfurados obteve-se uma redução de apenas 5%. Compostos mono e diaromáticos, bem como alguns alcenos permaneceram no óleo diesel, sendo a classe dos triaromáticos a que sofreu menor remoção.

A GC×GC também tem sido aplicada a amostras de carvão e produtos da sua liquefação, especialmente na caracterização química,¹⁰³ assinatura química de fases líquidas densas não aquosas do alcatrão (DNAPLs),^{104,105} especiação de compostos oxigenados,¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ avaliação da degradação do alcatrão,¹⁰⁹ e compostos sulfurados em alcatrão¹¹⁰ e betume¹¹¹.

2.5.5.1. Conjuntos de Colunas Utilizados na Determinação de Compostos Nitrogenados em Combustíveis Fósseis

A **Tabela III** apresenta a relação dos trabalhos publicados com uso da GC×GC para determinação de compostos nitrogenados em combustíveis fósseis, bem como os conjuntos de colunas utilizados.

Dentre os trabalhos relacionados na **Tabela III**, apenas quatro desenvolveram pesquisa sobre otimização do conjunto de colunas. Adam et al.³⁷ avaliaram o perfil cromatográfico, de uma amostra de óleo diesel, obtido com o uso de quatro conjuntos convencionais de colunas. Todos os conjuntos compreendiam na ¹D a coluna SPB-5 com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

Tabela III. Relação de conjunto de colunas utilizados em trabalhos publicados com uso da GC×GC, para determinação de compostos nitrogenados, em combustíveis fósseis.

Matriz	Conjunto de colunas	Dimensões	Detecção	ref.
Frações pesadas de petróleo	BPX-5 ^a /BPX-50 ^c	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 0,50 µm ² D: 1,0 m x 0,15 mm x 0,15 µm	NCD	23
Diesel	SPB-5 ^a /SolgelWax ^b	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 1 µm ² D: 1,6 m x 0,10 mm x 0,10 µm	NCD TOFMS	37
Diesel	SPB-5 ^a /BPX-50 ^c	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 1 µm ² D: 3,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm	NCD	97
Frações pesadas de petróleo	BPX-5 ^a /BPX-50 ^c	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 0,50 µm ² D: 1,0 m x 0,15 mm x 0,15 µm	TOFMS	98
Frações de petróleo	DB-5HT ^a /BPX-50 ^c	¹ D: 30 m x 0,32 mm x 0,10 µm ² D: 1,5 m x 0,1 mm x 0,10 µm	NCD	99
Diesel	DB-1 ^d /BPX-50 ^c	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm ² D: 1,0 m x 0,10 mm x 0,10 µm	NCD TOFMS	100
Frações de petróleo	HP-1MS ^d /DB-1701 ^e	¹ D: 25 m x 0,20 mm x 0,33 µm ² D: 1,6 m x 0,10 mm x 0,10 µm	qMS	101
Diesel	DB-5MS ^a /VH-17MS ^f	¹ D: 30 m x 0,25 mm x 0,20 µm ² D: 0,6 m x 0,10 mm x 0,20 µm	qMS	102

^a 5% fenil e 95% dimetil polisiloxano; ^b Polietilenoglicol; ^c 50% fenil polisilfenileno-siloxano; ^d 100% dimetil polisiloxano; ^e (14%-cianopropil-fenil)-metilpolisiloxano; ^f 50% fenil e 50% dimetilpolisiloxano.

Na ²D foram avaliadas as colunas BPX-50 (1 m x 0,1 mm x 0,1 µm - conjunto A), BPX-70 (1 m x 0,1 mm x 0,2 µm - conjunto B), Solgel Wax com dimensões de 1 m x 0,1 mm x 0,2 µm (conjunto C) e 1,6 m x 0,1 mm x 0,2 µm (conjunto D). A escolha da coluna utilizada na ¹D teve como referencial o trabalho descrito por Wang et al.,⁹⁷ onde avaliaram que a mesma permite correta separação dos compostos nitrogenados. A separação obtida com o conjunto de colunas A foi insatisfatória, pois todos os compostos nitrogenados eluíram em uma única linha, ocupando

minimamente o espaço de separação e, também, não se conseguiu separação entre os compostos neutros e básicos.³⁷

Os conjuntos B e C contêm coluna com fase estacionária de maior polaridade na ²D, fato este que permite maior separação entre compostos neutros e básicos. Os autores obtiveram resoluções para os pares acridina/carbazol e quinolina/índol de 41 e 96, respectivamente para o conjunto C, enquanto que para o conjunto B foram obtidas resoluções 66 e 75. Contudo, a parte superior do diagrama bidimensional continuou sendo não ocupada.³⁷

As diferenças observadas na separação dos compostos nitrogenados neutros e básicos, com o uso das colunas BPX-70 e Solgel Wax, quando comparadas com o conjunto A, podem ser atribuídas às interações entre átomos com pares de elétrons livres, como por exemplo grupos ciano (BPX-70), bem como átomos de oxigênio (Solgel Wax), que podem interagir com o grupamento N-H pertencente ao compostos de caráter neutro, através de interações dipolo permanente-dipolo permanente (ligações de hidrogênio). A escolha da melhor coluna a ser utilizada na ²D foi feita considerando-se a temperatura máxima de trabalho da fase estacionária. Enquanto a BPX-70 permite o uso de uma temperatura máxima de 270 °C, a Solgel Wax pode ser operacionada em temperatura de até 290 °C, fato este que contribuiu para o seu uso em trabalho subsequente. O conjunto D, que apresenta maior comprimento da coluna da segunda dimensão, permitiu maior resolução intra e entre classes e, por isso, foi considerado como sendo o melhor conjunto de colunas.³⁷

Dutriez et al.⁹⁹ avaliaram a eficiência proporcionada por cinco conjuntos de colunas, sendo três de configuração normal e dois de configuração inversa, na separação de compostos nitrogenados visando a análise dos mesmos em frações pesadas de petróleo. Parâmetros como resolução e assimetria de pico foram considerados na escolha do melhor conjunto. Os conjuntos A, B e C (configuração normal) apresentaram na ¹D a coluna DB1-HT (10 m x 0,32 mm x 0,1 µm, conjunto A) e DB5-HT (30 m x 0,32 mm x 0,1 µm, conjuntos B e C). Na ²D tem-se a BPX-50 (0,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm e 1,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm) para os conjuntos A e B, respectivamente e IL-59 (0,5 m x 0,1 mm x 0,08 µm, líquido iônico dicatiônico) para o conjunto C.

Os conjuntos D e E, de configuração inversa, apresentam na ¹D a coluna BPX-50 (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm e 10 m x 0,25 mm x 0,1 µm, respectivamente) e, na ²D, DB1-HT de dimensões 1,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm e 5,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm,

respectivamente. A distinção entre compostos que apresentam diferentes números de anéis aromáticos é percebida com o uso da coluna BPX-50 (interação π - π devido aos grupos fenílicos da fase estacionária). A fim de evitar alargamento de banda na 2D , utilizou-se uma coluna de maior comprimento na 1D (conjunto B). No conjunto C optou-se por usar uma coluna de comprimento menor na 2D , devido à forte retenção dos compostos de caráter neutro (ligação de hidrogênio com os compostos neutros que possuem grupamento N-H). Os conjuntos B, C e D proporcionaram melhores resultados em relação a separação por número de átomos de carbono. A coluna de líquido iônico, IL-59, permitiu maior separação entre compostos neutros e básicos, mas sua seletividade é drasticamente diminuída em altas temperaturas. Os melhores resultados de separação foram obtidos com coluna apolar na 1D e média polaridade na 2D (conjunto B).

Lissitsyna et al.¹⁰⁰ otimizaram o conjunto de colunas visando a separação de compostos nitrogenados em amostras de óleo diesel. Foram avaliados quatro conjunto de colunas, sendo três conjuntos com configuração convencional (A, B e D) e um com configuração inversa (C). Os conjuntos A, B e D apresentam coluna DB-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) na 1D , bem como BPX-50 e DB-1701 (1 m x 0,10 mm x 0,10 μ m - conjuntos A e B) e IL-59 (1 m x 0,10 mm x 0,08 μ m - conjunto D) na 2D . O conjunto C apresenta a coluna HP-Innowax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) na 1D e Equity-1 (1 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, dimetilsiloxano) na 2D . Ao avaliar a eficiência de separação do compostos nitrogenados na amostra de diesel, percebeu-se que nenhum desses conjuntos proporcionou boa separação, devido a alta complexidade da amostra. Considerando-se a separação entre anilinas e quinolinas, os piores resultados foram obtidos com o conjunto C. Os conjuntos B e D permitiram uma melhor separação entre esses compostos por possuírem uma fase estacionária de maior polaridade na 2D . No entanto, espécies de caráter neutro, tais como indóis e carbazóis apresentaram picos com caudas. O conjunto A proporcionou separação similar aos conjuntos B e D, mas favoreceu a formação de picos com menores caudas, tanto para compostos básicos quanto neutros, devido à fase estacionária apresentar média polaridade. Além disso, a BPX-50 apresenta maior temperatura de operação, podendo ser utilizada até 370 °C. Com isso, considerou-se o conjunto A como sendo o mais satisfatório.

von Mühlen et al.²³ estudaram a influência da espessura de filme de fase estacionária. Foram avaliados quatro conjunto de colunas, sendo que todos

apresentaram na ¹D a coluna BPX-5 e na ²D a BPX-50. O conjunto A compreendeu na ¹D as dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, sendo que os conjuntos B,C e D utilizaram coluna de mesmo comprimento e diâmetro interno, mas espessura de fase estacionária de 0,50 µm. Os conjuntos A e B apresentaram na ²D colunas com dimensões de 1 m x 0,1 mm x 0,1 µm. Diâmetros de coluna, bem como espessura de fase estacionária maiores foram investigados nos conjuntos C (1 m x 0,15 mm x 0,15 µm) e D (0,5 m x 0,15 mm x 0,15 µm). O uso de uma coluna de espessura maior de fase estacionária (0,50 µm) na ¹D contribuiu para aumento de resposta para os analitos indol e carbazol, sendo que a área do pico do indol aumentou 17 vezes e a do carbazol 34 vezes. Os autores atribuíram essa diferença de resposta à presença de sítios ativos sobre a superfície da coluna de menor espessura de fase estacionária, que podem ser melhor protegidos em colunas de filme mais espesso. A utilização de um filme mais espesso na ²D (conjuntos C e D) não favoreceu aumento de sinal analítico, no entanto obteve-se melhor resolução, especialmente para os benzocarbazóis. O conjunto C apresentou o melhor desempenho, embora tenha sido observada formação de cauda nos picos separados na segunda dimensão. Este fato pode ser relacionado ao processo de fabricação da fase estacionária, pois a coluna não é específica para uso na segunda dimensão.

Portanto, de acordo com a literatura científica, o conjunto de colunas que proporciona melhores resultados de análise compreende fase estacionária apolar na ¹D e média polaridade na ²D.

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS EMPREGADOS

O carvão mineral utilizado nos experimentos foi proveniente da Carbonífera Cambuí situada na cidade de Figueira, no estado do Paraná. Esse carvão é classificado como sub-betuminoso-A e, nos experimentos de pirólise, foi utilizado numa granulometria de aproximadamente 60 mesh.

O solvente utilizado no preparo dos padrões e das soluções de alcatrão foi diclorometano grau analítico e bidestilado (Nuclear - Diadema, São Paulo, Brasil). Os padrões dos 18 compostos nitrogenados (indol, 7-metil-indol, 2,3-dimetil-indol, 7-etil-indol, piridina, 2-p-tolil-piridina, carbazol, tetrahydrocarbazol, quinolina, isoquinolina, 4-metil-quinolina, benzo[h]quinolina, benzo[f]quinolina, acridina, fenantridina, tetrahydroquinolina, m-toluidina e 4-etil-anilina) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Seelze, Alemanha), com grau de pureza acima de 97%. Suas fórmulas estruturais estão apresentadas no **Anexo A**.

As colunas cromatográficas DB-5 e DB-17ms foram adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA) e a coluna OV-5 foi adquirida da Alltech (Derfield, IL, USA). Hélio de pureza 99,999% foi o gás de arraste empregado nas análises cromatográficas (Linde gases, Canoas, Brasil).

3.2. EQUIPAMENTOS

As análises por GCxGC foram realizadas em dois cromatógrafos bidimensionais, sendo um deles da marca Agilent, modelo 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipado com detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo - GCxGC/TOFMS, Pegasus IV (LECO, St. Joseph, MI, EUA). O cromatógrafo ainda apresenta um forno secundário (LECO, St. Joseph, MI, EUA) e um modulador térmico com quatro jatos de nitrogênio gasoso (*quad jet*), sendo dois jatos quentes que são aquecidos pelo próprio bloco do modulador e dois jatos frios, resfriados por nitrogênio líquido, gerando duas

armadilhas criogênicas em série. Outro equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo QP2010 ULTRA (Shimadzu, Kioto, Japão) equipado com detector de espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolar - GCxGC/qMS e com modulador térmico de *loop* ZX1 (Zoex Corp., Houston, USA). O modulador atua de forma que o jato frio (nitrogênio gasoso resfriado por nitrogênio líquido) esteja sempre ligado. A liberação das bandas cromatográficas acumuladas na coluna se dá pela ação de um jato quente de nitrogênio que é acionado de forma intermitente.

Nas análises por GCxGC/TOFMS as injeções foram realizadas com amostrador automático Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e, nas análises por GCxGC/qMS, as injeções foram realizadas com amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Kioto, Japão).

A pesagem dos padrões analíticos, carvão e alcatrão foi realizada em uma balança analítica de precisão (Shimadzu, AY220, Kioto, Japão).

3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão estoque foram preparadas pesando-se os compostos em frascos individuais e dissolvendo-os em diclorometano em balões volumétricos de 5 mL. As diluições posteriores foram também feitas em balões volumétricos de 5 mL, utilizando-se micropipeta (Brand, Wertheim, Alemanha) para coleta das alíquotas. Todas as soluções foram guardadas em freezer à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, em frascos de vidro âmbar.

3.4. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

A Análise Elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) foi realizada com equipamento Leco CHN-600. O poder calorífico foi determinado em bomba calorimétrica.¹¹² A análise do teor de cinzas foi realizada pela queima de 1,000 grama de carvão, por uma hora, a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em mufla, conforme NBR 8289.¹¹³ A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,000 grama de amostra, por 5 minutos, a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, em mufla, seguindo a NBR 8290.¹¹⁴ Os valores foram corrigidos em relação ao teor de umidade, cujo procedimento consiste na secagem de 1,000 grama de amostra a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme NBR 8293.¹¹⁵

Todas as análises de caracterização do carvão foram realizadas em triplicata no Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, no Centro de Tecnologia da UFRGS, com exceção do poder calorífico que foi realizada na SATC (Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina).

3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise termogravimétrica baseia-se na variação de massa de uma determinada amostra, em função da temperatura. A modificação na constituição química da amostra é verificada através da curva termogravimétrica, onde a massa medida da amostra é plotada em função da temperatura.¹¹⁶

A análise térmica do carvão foi realizada em um analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo SDT Q600, Califórnia, USA), onde aproximadamente 10 mg de amostra são introduzidas em cadinho de platina e aquecidas até 1000 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de N₂ (fluxo de 100 mL min⁻¹). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – LAMAT.

3.6. PROCESSO DE PIRÓLISE

O processo de pirólise para obtenção do alcatrão foi realizado em um forno construído no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. O pirolisador apresenta um modelo tubular para altas temperaturas, possuindo 40 mm de diâmetro, 200 mm de comprimento, controlador de temperatura N-480 Novus, termopar tipo K, relé do estado sólido, potência 1,7 kW; voltagem 220 V, sendo a temperatura máxima atingida de 1050 °C. O forno é de leito fixo, aquecido eletricamente por uma resistência que se encontra na sua parte interna. Além disso, possui opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, sendo um externo e o outro interno. O reator utilizado na pirólise foi confeccionado em quartzo e todo o processo foi realizado em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 1 mL min⁻¹. Este equipamento permite a obtenção das três fases geradas no processo: sólidos (carvão desgaseificado – *char* – e cinzas), gases e líquidos (alcatrão e água). Um esquema geral deste forno e do reator está apresentado na **Figura 15**.

As condições utilizadas no processo de pirólise foram baseadas no trabalho de Machado et al.¹¹⁰ e, também, na análise termogravimétrica do carvão em estudo. Através da análise dos dados obtidos por TGA do carvão, escolheram-se as temperaturas máximas de trabalho para o forno, que foram de 700 e 900 °C, com tempos de residência de 0 e 10 min. Foram avaliadas quatro condições de pirólise, utilizando uma massa de 15 g de amostra: (1) Temp. ambiente até 900°C (0 min); (2) Temp. ambiente até 900°C (10 min), (3) Temp. ambiente até 700°C (0 min) e (4) Temp. ambiente até 700°C (10 min). Taxas de aquecimento de 100 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 1 mL min⁻¹ foram utilizados em todos os experimentos. Os extratos condensados foram pesados e então foram preparadas soluções de 10000 µg mL⁻¹ em diclorometano. Estas soluções foram diluídas a 5000 µg mL⁻¹ para posterior análise cromatográfica.

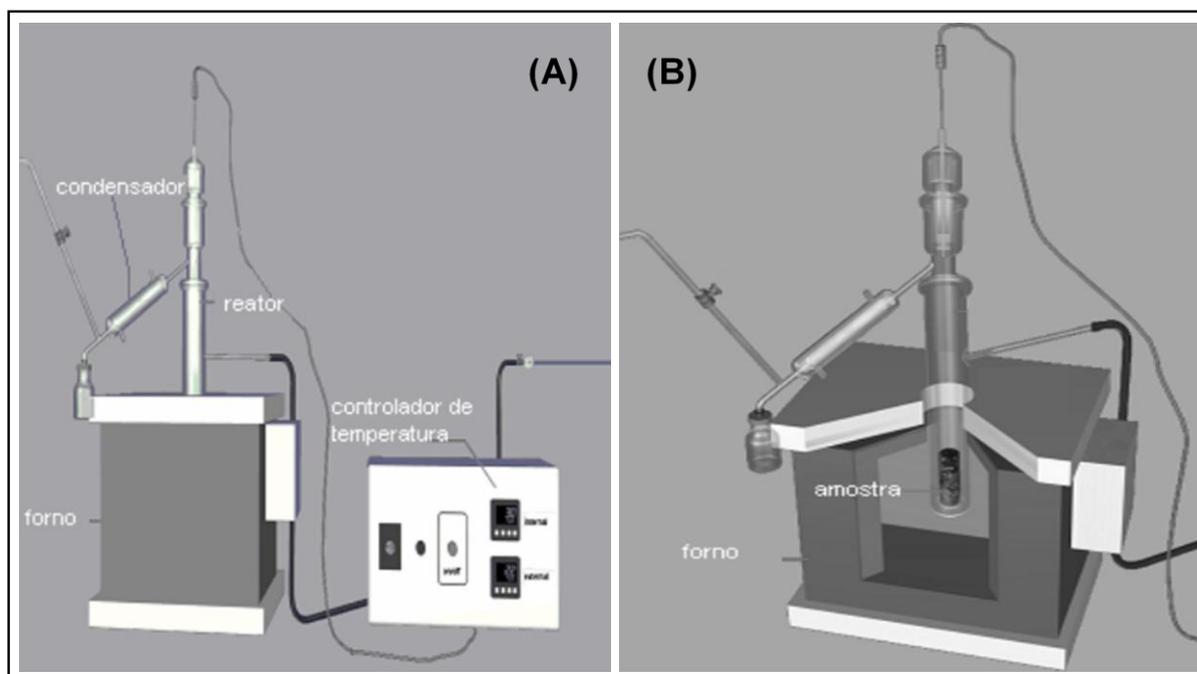


Figura 15. Equipamento utilizado no processo de pirólise do carvão. (A) vista completa; (B) reator e forno em corte vertical.

3.7. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.7.1. GC×GC/TOFMS

As análises cromatográficas do alcatrão de carvão foram baseadas em método reportado por Machado et al.¹¹⁰ A fim de verificar a condição de análise em que se consegue um maior número de compostos nitrogenados tentativamente identificados, as injeções do alcatrão foram realizadas em dois conjuntos de colunas convencionais, de diferentes comprimentos na ¹D. A **Tabela IV** apresenta a relação de colunas cromatográficas utilizadas nos experimentos, bem como a característica das fases estacionárias das mesmas e as condições específicas de cada análise.

Todas as injeções foram realizadas sem divisão de fluxo, a 280 °C, com um volume injetado de 1 µL de amostra. A confirmação da identidade de cada analito foi obtida com injeção de mistura, bem como de solução individual dos padrões analíticos na concentração de 15 µg mL⁻¹. A taxa de aquisição de dados utilizada foi de 100 Hz e a voltagem aplicada de - 1819 V. A linha de transferência foi mantida a 310 °C e a fonte de ionização por impacto eletrônico foi operada a 250 °C com energia de colisão de - 70 eV. A faixa de massa analisada foi de 45 - 500 Daltons. Hélio foi empregado como gás de arraste (pureza de 99,999%) com fluxo de 1 mL min⁻¹. Todos os dados foram tratados no software *ChromaTOF* 3.32 (LECO, St. Joseph, MI, EUA).

Tabela IV. Conjunto de colunas e condições cromatográficas utilizadas nas análises por GC×GC/TOFMS.

Parâmetro		Conjunto 1	Conjunto 2
Coluna ¹ D	Nome	DB-5	OV-5
	Fase	5% difenil-95% dimetilpolisiloxano	
	Dimensões	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	60 m x 0,25 mm x 0,10 µm
Coluna ² D	Nome	DB-17ms	
	Fase	50% difenil-50% dimetilpolisiloxano	
	Dimensões	2,15 m x 0,18 mm x 0,18 µm	
Condições Específicas	PM (s)	12	10
	Jato Quente (s)	4,8	4
	ΔT entre os fornos (°C)	10	5
	Aquecimento do Forno	40 °C (1 min) com taxa de 4 °C min ⁻¹ até 280 °C (5 min)	40 °C (1 min) com taxa de 4 °C min ⁻¹ até 300 °C (10 min)

3.7.2. GC×GC/qMS

As injeções do alcatrão foram realizadas com o conjunto de colunas nº 2 (melhor conjunto de colunas para a GC×GC/TOFMS). O comprimento da coluna da ²D, desde o conector de vidro entre as duas colunas até o final do *loop* do modulador foi de 1,60 m. Todas as injeções foram realizadas sem divisão de fluxo, a 280 °C, com um volume de 1 µL de amostra. A confirmação da identidade de cada analito foi obtida com injeção individual dos padrões analíticos na concentração de 10 µg mL⁻¹. O forno foi operado a 40 °C (5 min) com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ até 300 °C (10 min). Todas as análises foram realizadas no modo de varredura total (*full scan*). A taxa de aquisição de dados foi de 42,11 Hz com velocidade de 20000 Daltons s⁻¹. A linha de transferência foi mantida a 310 °C e a fonte de ionização por impacto eletrônico foi operada a 280 °C. A faixa de massa analisada foi de 45 – 500 Daltons. Hélio foi empregado como gás de arraste (pureza de 99,999%) com fluxo de 0,91 mL min⁻¹. Testes para a avaliação das condições ótimas de duração de jato quente (300 ms, 600 ms, 1200 ms e 2400 ms) foram realizadas com auxílio de solução padrão dos compostos nitrogenados na concentração de 15 µg mL⁻¹ e com a seguinte programação de temperatura do forno: 50 °C (3 min), 6 °C min⁻¹ até 180 °C, 2 °C min⁻¹ até 200 °C. O período de modulação utilizado foi de 6 s e a temperatura do modulador foi mantida a 310 °C. O tratamento dos dados foi realizado no software *GC Image R2.2* (ZOEX, USA). O *GC Image* é um software universal, pois permite a análise de amostras obtidas a partir de diferentes equipamentos.

3.8. PROCESSAMENTO DOS DADOS GERADOS NA ANÁLISE POR GC×GC/TOFMS E GC×GC/qMS

Para que seja possível o tratamento dos dados após a análise cromatográfica, primeiramente, é necessário o processamento dos mesmos. A qualidade do resultado obtido é dependente dos parâmetros utilizados na análise e no processamento dos dados.¹¹⁷

3.8.1. GC×GC/TOFMS

O software utilizado na GC×GC/TOFMS para o processamento e tratamento dos dados foi o *ChromaTOF* versão 3.32. O modo de massa única (U) foi utilizado no processamento para definição do cálculo da área e altura do pico. O software também permite utilizar diferentes valores para o número máximo de picos desconhecidos que serão considerados na tabela de picos.

De acordo com o manual do equipamento,⁶⁸ deve-se escolher um maior número possível de desconhecidos sendo que o padrão utilizado pelo software é de 100000 picos, especialmente no caso de determinar compostos em baixa concentração. Com isso, esse parâmetro foi avaliado a fim de verificar se há influência significativa no número de compostos detectados e tentativamente identificados. Para tanto, os dados foram processados com valores de 1000 e 10000 para o número máximo de picos desconhecidos. O S/N utilizado foi de 3, com exceção do processamento realizado durante a quantificação, em que foi empregado S/N de 10.

3.8.2. GC×GC/qMS

Para o processamento e tratamento dos dados gerados por GC×GC/qMS utilizou-se o software *GC Image* R2.2. Para a detecção das *blobs* foram considerados os valores de área, volume e altura mínimas de 15, 10 e 10, respectivamente. Apenas picos que se enquadram nesses parâmetros foram processados. O termo *blob*, na literatura relacionada a processamento de imagem digital, significa um conjunto de pixels que são mais brilhantes, ou mais escuros, que a região ao seu redor.¹¹⁸

3.9. TRATAMENTO DOS DADOS

Após o processo de integração dos picos, realizada pelo software, ocorreu a geração de um diagrama de cores onde cada um deles é representado por uma *blob*. Os dados gerados na tabela de picos, após processamento, tanto para GC×GC/TOFMS quanto para GC×GC/qMS, foram transferidos para o programa

Microsoft Excel™ onde foi possível a construção de diagramas de ápices (também denominados gráficos de dispersão) para as amostras de alcatrão, permitindo uma melhor visualização da distribuição dos compostos no espaço bidimensional.

Em função da estruturação espacial que a GC×GC proporciona, foram considerados identificados alguns compostos com similaridade abaixo de 700, visto que a região de eluição no espaço bidimensional, bem como outros parâmetros já citados, possibilita um maior grau de confiabilidade para a identificação do analito.

A medida da separação entre dois picos (resolução) foi calculada considerando-se a média euclidiana das resoluções em cada uma das duas dimensões.^{35,37}

A **Equação 5** apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resolução na GC×GC.

$$R_s \text{ 2D} = \sqrt{\left(\frac{2\delta_x}{\omega_{A, x} + \omega_{B, x}}\right)^2 + \left(\frac{2\delta_y}{\omega_{A, y} + \omega_{B, y}}\right)^2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: δ_x e δ_y : correspondem à diferença entre os tempos de retenção de dois picos na ¹D e ²D, respectivamente;
 ω_x e ω_y : referem-se a largura do pico na base na ¹D e ²D, respectivamente. ω_x corresponde ao produto entre número de modulações por pico e o período de modulação. ω_y é referente ao pico modulado mais intenso.

3.9.1. GC×GC/TOFMS

A identificação dos compostos no diagrama bidimensional foi realizada levando-se em consideração alguns parâmetros, tais como: tempo de retenção na ¹D e ²D; estruturação das regiões no espaço 2D; estruturação das regiões com m/z selecionada; biblioteca de massas (NIST), visualização no modo TIC (Contagem de Íons Totais, do inglês *Total Ion Count*) e AIC (cromatograma de íons analíticos, do inglês *Analytical Ion Chromatogram*), cromatograma do íon extraído e deconvolução espectral.

3.9.2. GC×GC/qMS

O software disponibiliza a opção de verificação manual do processo de deconvolução espectral, ou seja, esse processo não é feito de forma automática, devendo ser realizado pelo operador quando há dúvida sobre a integração de uma determinada *blob*. A identificação dos compostos pode ser facilitada através da utilização do íon extraído, em que se seleciona um ou mais fragmentos iônicos característicos dos compostos a serem identificados e, então, no diagrama de cores estarão somente representados *blobs* que apresentam a determinada *m/z* extraída.

3.10. PARÂMETROS DE MÉRITO - GC×GC/TOFMS

A qualificação analítica instrumental (AIQ, do inglês *Analytical Instrument Qualification*) fornece evidências à respeito da performance do equipamento, quando submetido a uma determinada finalidade, desde que esteja devidamente calibrado e sob condições adequadas de manutenção. O termo *qualificação analítica instrumental* diferencia-se do termo *validação*, visto que processos podem ser validados, já instrumentos são qualificados.¹¹⁹

Os parâmetros avaliados para a qualificação instrumental da GC×GC/TOFMS foram: seletividade, linearidade e curva de calibração, limites de detecção e quantificação instrumentais e precisão (repetitividade). Os padrões analíticos utilizados para a avaliação desses parâmetros foram apenas os referentes aos compostos detectados no alcatrão.

3.10.1. Linearidade e Curva de Calibração

A linearidade do método foi verificada através de injeções de solução padrão para obtenção da curva de calibração, através do método da calibração externa. A curva foi construída através de injeções de soluções padrão preparadas em diclorometano, em duplicata, na faixa de 0,3 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A curva de calibração foi construída com, no mínimo, cinco pontos de concentração, sendo as injeções realizadas em ordem crescente de concentração.

3.10.2. Precisão

A repetitividade do método foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) ou coeficiente de variação (CV) - **Equação 6** - das áreas e alturas dos picos cromatográficos. Foram realizadas oito injeções sucessivas de solução padrão de nitrogenados, na concentração de 15 µg mL⁻¹.

$$\text{RSD \%} = \frac{S}{M} \times 100$$

Equação 6

Onde: S é o desvio padrão de uma amostra e M é a média das determinações

3.10.3. Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ)

A determinação dos limites de detecção e quantificação instrumentais foram realizadas de acordo com o que preconiza a Conferência Internacional em Harmonização – ICH (do inglês *International Conference on Harmonization*).¹²⁰ Os cálculos foram baseados no desvio padrão e coeficiente angular da curva de calibração, conforme **Equações 7 e 8**.

Para o limite de detecção:

$$\text{LOD} = 3,3 (s/S)$$

Equação 7

Para o limite de quantificação:

$$\text{LOQ} = 10 (s/S)$$

Equação 8

Onde: s é o desvio padrão da intersecção da curva analítica e S o coeficiente angular da curva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

Na **Tabela V** encontram-se os resultados das análises (imediate e elemental) para o carvão em estudo, que representam a média de três amostras.

Tabela V. Análise imediata e elemental do carvão em estudo.

Análise Imediata	Teor médio	Análise Elemental	Teor médio (%)
Cinzas	29,85 %	Carbono	42,44
Matéria volátil	28,26 %	Hidrogênio	2,88
Carbono fixo	41,89 %	Nitrogênio	0,94
Poder calorífico	5.250 Kcal Kg ⁻¹	Enxofre Total	2,83

De acordo com a classificação ASTM D 388-95¹²¹ que se baseia no teor de matéria volátil e poder calorífico, este carvão pode ser classificado como sub-betuminoso-A.

Levandowski e Kalkreuth¹²² caracterizaram quimicamente o carvão proveniente da carbonífera Cambuí, através das técnicas de ICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) e ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*). Os dados revelam a existência de altas concentrações de Zn e As. Após o beneficiamento do carvão, as análises indicaram um decréscimo considerável nas concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb e Zn.

4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise da curva termogravimétrica revela que a pirólise do carvão ocorre, principalmente, em 4 regiões distintas de temperatura. Essas regiões podem ser observadas na **Figura 16**, onde o perfil da curva apresenta, aproximadamente, 4

picos. Observa-se que na região entre 40 e 200 °C encontra-se um pequeno pico correspondente à eliminação de umidade presente no carvão. Depois desta perda de massa, inicia-se a eliminação de pequenas quantidades de água proveniente da decomposição de estruturas fenólicas, bem como de óxidos derivados de grupos carboxílicos e carbonílicos.¹²³

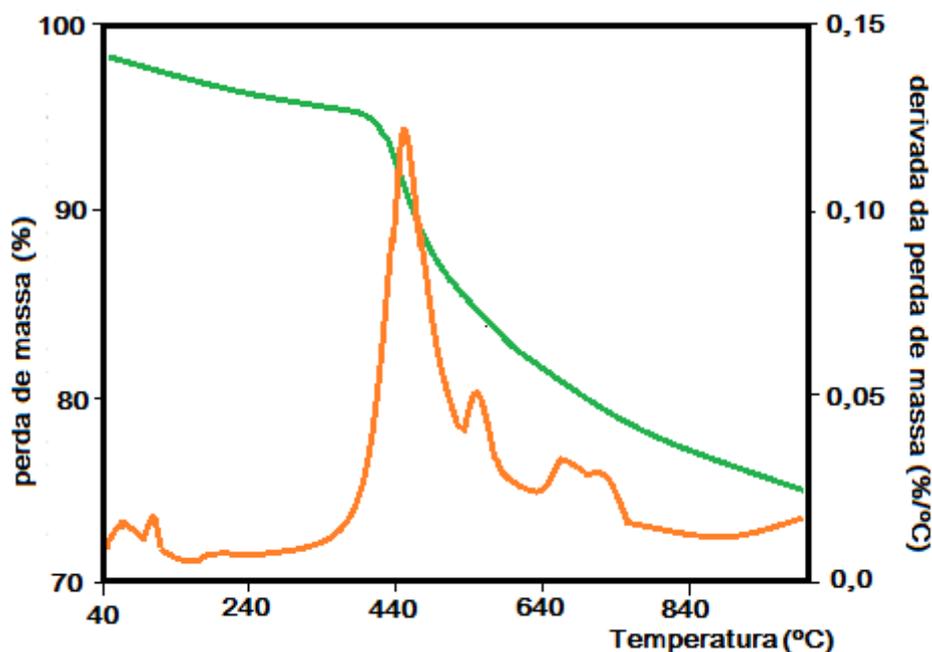


Figura 16. Curvas de TGA - DTG do carvão do tipo sub-betuminoso-A.

A principal perda de massa é observada na região entre 350 - 750 °C, onde se tem um segundo pico de alta intensidade e outros dois, de menor intensidade. Nessa região ocorre a pirólise primária (desvolatilização primária), em que compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio são liberados. Em torno de 450 °C ocorre a desvolatilização máxima. A desvolatilização primária leva à geração de alcatrão entre a temperatura de decomposição, T_d , e 600 °C. A desgaseificação secundária (liberação de gases não condensáveis), também chamada de decomposição ativa, leva à formação de hidrocarbonetos, hidrogênio elementar e óxidos de carbono entre as temperaturas de 600 e 700 °C.¹²⁴ Em temperaturas maiores que 700 °C ocorre a condensação da matriz carbônica e evolução de H_2 . O perfil das curvas obtidas por análise termogravimétrica é dependente da composição química do carvão, tais como constituição mineral e conteúdo carbônico. Portanto, pequenas diferenças podem ser observadas quando forem feitas comparações entre diferentes classes de carvão.¹²⁵

A partir dos dados obtidos na análise termogravimétrica, foram definidas as temperaturas máximas de trabalho para o processo de pirólise (700 e 900 °C).

4.3. PROCESSO DE PIRÓLISE

O rendimento do alcatrão (m/m) obtido para cada procedimento de pirólise está apresentado na **Tabela VI**, onde se observa que o maior rendimento ocorreu com o uso de uma temperatura máxima maior.

Tabela VI. Rendimentos obtidos nas diferentes condições de pirólise para o carvão em estudo. * Taxas de aquecimento de 100 °C min⁻¹, fluxo de N₂ a 1 mL min⁻¹ e 15 g de amostra foram utilizados em todos os experimentos.

Experimento	Condição	Rendimento % (CV%)
1	T _{amb} - 900°C (0 min)	4,50 (±3,16)
2	T _{amb} - 900°C (10 min)	4,53 (±4,80)
3	T _{amb} - 700°C (0 min)	2,33 (±4,23)
4	T _{amb} - 700°C (10 min)	2,92 (±5,55)

O melhor rendimento em massa de alcatrão foi alcançado quando se empregou temperatura final de 900 °C. Estudos também realizados com carvão sub-betuminoso relatam maiores rendimentos de alcatrão em temperaturas mais elevadas, entre 850 e 1000 °C.¹²⁶ Contudo, a literatura mostra que em temperaturas mais baixas, em torno de 454 a 704 °C, a quantidade de produtos gasosos gerados na pirólise é pequena e a de produtos líquidos (água, alcatrão e óleo cru leve) é grande. Já em temperaturas mais altas, acima de 899 °C, ocorre maior formação de produtos gasosos e pouca produção de alcatrão.¹²⁷

Yuan et al.¹²⁸ avaliaram a influência do *rank* de diferentes carvões (linhito, betuminoso e antracito) no rendimento de compostos nitrogenados presentes no resíduo sólido, alcatrão e fase gasosa sem, no entanto, avaliar a constituição química do alcatrão. Foi verificado que o rendimento de compostos nitrogenados no alcatrão diminui com o aumento da temperatura e, essa constatação pode ser explicada em função da ocorrência de maior conversão desses compostos a nitrogênio gasoso.

Nelson et al.¹²⁹ também verificaram que o rendimento em alcatrão diminui com a utilização de temperaturas acima de 600 °C no processo de pirólise rápida. Os autores observaram que o rendimento de alcatrão a 600 °C foi de 20% e ao utilizar uma temperatura de 1000 °C esse rendimento foi de apenas 5% para um carvão do tipo linhito.

Atualmente, o mecanismo de conversão química do carvão durante a pirólise rápida não é totalmente compreendido. Percebe-se que não há um consenso na literatura a respeito das melhores condições para obtenção de maiores rendimentos em alcatrão, pois são inúmeras as variáveis a serem controladas. Parâmetros como tipo de carvão, reator, taxa de aquecimento e fluxo de gás podem influenciar de forma considerável a quantidade obtida de alcatrão no processo de pirólise.¹³

Em todos os experimentos foi utilizada taxa de aquecimento máxima permitida pelo equipamento (100 °C min⁻¹). Não foram avaliadas taxas menores, pois a utilização de taxas altas favorece a formação de alcatrão. Peters et al.¹³⁰ compararam o rendimento obtido a partir da pirólise lenta e rápida. Os resultados mostraram que o rendimento de alcatrão na pirólise lenta foi de 14,8% e para a rápida foi de 26,4%. Os rendimentos calculados para os gases, água e *char* (resíduo sólido, carvão pirolisado) foram maiores para a pirólise lenta.

4.4. TRATAMENTO DOS DADOS GERADOS NA ANÁLISE POR GC×GC/TOFMS

4.4.1. Conjunto de Colunas n° 1

Neste item serão discutidos os resultados gerados através da utilização do conjunto de colunas n° 1, de acordo com o item **3.7.1 - Tabela IV**. O alcatrão obtido com a condição 1 de pirólise permitiu a detecção de apenas 3 compostos nitrogenados. Além disso, a similaridade espectral para esses analitos foi menor do que 600 e, por isso, essa condição foi considerada insatisfatória. A **Tabela VII** apresenta os compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS para as amostras de alcatrão obtidas pelos processos 2, 3 e 4.

Nesta tabela também podem ser visualizados os tempos de retenção, fórmula molecular, similaridade com o espectro de massas da biblioteca e o reverso. Reverso é um número entre 0 e 999 que indica o quanto espectro da biblioteca de

massas se assemelhou com o espectro do pico de interesse; quanto maior o número, maior a semelhança.

Tabela VII. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1, para as amostras de alcatrão obtidas pelos processos 2, 3 e 4.

Condição de Pirólise	Pico	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Fórmula	Similaridade	Reverso
2	1	11,95	8,96	Anilina	C ₆ H ₇ N	617	862
	2	12,15	8,84	Benzonitrila	C ₇ H ₅ N	909	943
	3	23,15	11,74	Indol	C ₈ H ₇ N	617	936
	4	23,75	9,85	Metil – quinolina	C ₁₀ H ₉ N	618	803
	5	28,15	9,97	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	724	776
3	1	11,95	8,96	Anilina	C ₆ H ₇ N	648	895
	2	12,15	8,84	Benzonitrila	C ₇ H ₅ N	877	882
	3	13,15	6,6	Trimetil – piridina	C ₈ H ₁₁ N	615	867
	4	21,35	10,51	Isoquinolina	C ₉ H ₇ N	851	856
	5	23,15	11,74	Indol	C ₈ H ₇ N	869	880
	6	23,75	9,84	Metil – isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	824	832
	7	24,15	9,54	Metil – quinolina	C ₁₀ H ₉ N	620	782
	8	25,95	8,96	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	651	687
	9	26,35	11,3	Metil – indol	C ₉ H ₉ N	876	876
	10	26,55	11,37	Metil – indolizina	C ₉ H ₉ N	857	897
	11	27,35	9,58	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	648	851
	12	28,15	9,96	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	902	903
	13	29,35	10,74	Dimetil – indol	C ₁₀ H ₁₁ N	648	815
	14	38,55	0,68	Acridina	C ₁₃ H ₉ N	637	849
	15	39,35	2,01	Carbazol	C ₁₂ H ₉ N	845	848
4	1	8,95	5,84	Dimetil – piridina	C ₇ H ₉ N	801	842
	2	10,55	6,44	Dimetil – piridina	C ₇ H ₉ N	687	895
	3	11,95	8,94	Anilina	C ₆ H ₇ N	809	817
	4	12,15	8,83	Benzonitrila	C ₇ H ₅ N	911	920
	5	12,55	6,45	Trimetil – piridina	C ₈ H ₁₁ N	838	870
	6	13,15	6,56	Trimetil – piridina	C ₈ H ₁₁ N	764	829
	7	15,55	9,19	Metil – anilina	C ₇ H ₉ N	886	891
	8	15,95	8,91	Metil – benzonitrila	C ₈ H ₇ N	625	878
	9	21,35	10,53	Isoquinolina	C ₉ H ₇ N	856	879
	10	23,15	11,75	Indol	C ₈ H ₇ N	818	828
	11	23,75	9,84	Metil – isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	830	839
	12	25,55	11,67	Metil – indol	C ₉ H ₉ N	801	896
	13	25,95	8,98	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	753	844
	14	26,35	11,32	Metil – indol	C ₉ H ₉ N	910	911
	15	26,55	11,37	Metil – indol	C ₉ H ₉ N	778	894
	16	27,35	9,59	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	812	885
	17	28,15	9,97	Dimetil – quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	863	884
	18	28,55	10,53	Dimetil – indolizina	C ₁₀ H ₁₁ N	688	879
	19	29,35	10,74	Dimetil – indol	C ₁₀ H ₁₁ N	626	736
	20	42,55	2,04	Metil – carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	668	883

Condição 2: t_{amb} - 900 °C (10min);

Condição 3: t_{amb} - 700 °C;

Condição 4: t_{amb} - 700 °C (10min);

O processo 2 de conversão térmica possibilitou a detecção de cinco compostos nitrogenados (aminas, nitrilas e alquil – quinolinas). Ambas condições, 1 e 2, não proporcionaram uma conversão eficiente, pois o número de compostos detectados no alcatrão foi muito pequeno. Possivelmente, nessa temperatura, os anéis aromáticos contendo átomo de nitrogênio decompõe-se em HCN, sendo este liberado para a fase gasosa, diminuindo assim a detecção dos compostos nitrogenados no alcatrão.¹²

O processo de conversão 3 possibilitou a detecção de 15 compostos com similaridade espectral acima de 600, distribuídos nas classes de anilinas, benzonitrilas, piridinas, quinolinas e isoquinolinas, indóis, indolizinas, benzoquinolinas e carbazóis. Contudo, na análise do alcatrão obtido pelo processo 4 de conversão térmica conseguiu-se um maior número de compostos nitrogenados identificados, sendo desta forma considerado o melhor método de conversão dentre os avaliados.

Através deste processo (processo 4) foram tentativamente identificados 20 compostos nitrogenados aromáticos pertencentes às classes dos carbazóis, indóis, indolizinas, piridinas, quinolinas, isoquinolinas, benzonitrilas e anilinas. No processo de preparo da amostra não foi utilizada nenhuma etapa de fracionamento para separação das frações nitrogenadas básicas e neutras. Contudo, foi possível observar a separação, no espaço bidimensional, dos compostos pertencentes a essas duas frações.

O perfil cromatográfico da amostra de alcatrão pode ser observado através do diagrama tridimensional (3D) - **Figura 17**, onde se tem um terceiro eixo (eixo Z) que representa a intensidade de sinal dos picos cromatográficos.

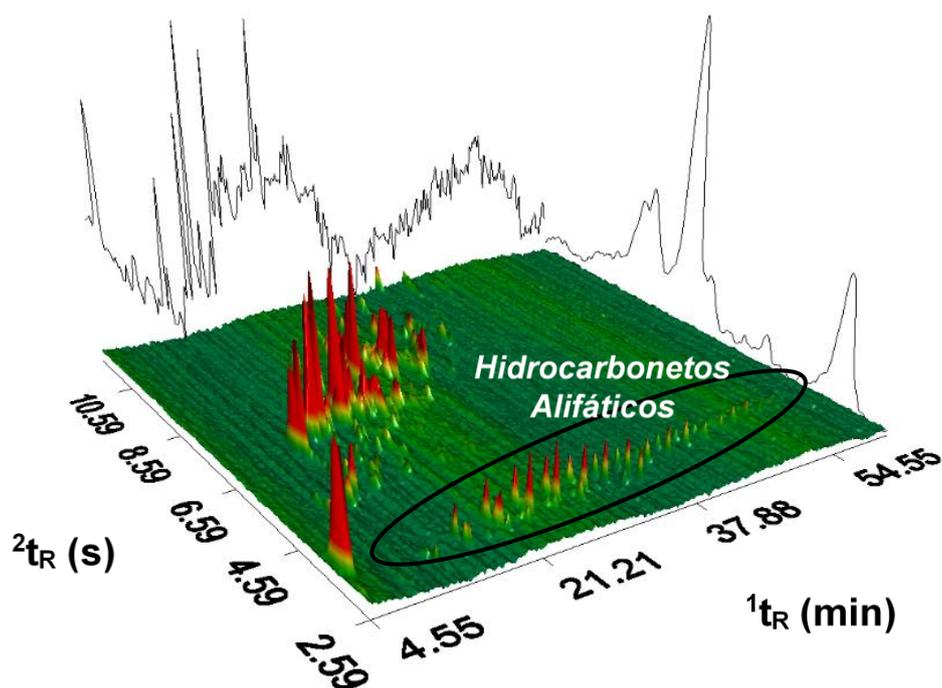


Figura 17. Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtida pelo experimento 4 e analisada por GC \times GC/TOFMS (conjunto de colunas nº 1) com reconstrução dos cromatogramas da 1° D e 2° D.

Na **Figura 17**, a coloração verde representa o mínimo de intensidade de sinal (linha de base), sendo que o máximo de intensidade é representado pela coloração vermelha. A complexidade da amostra de alcatrão evidencia que a utilização da técnica monodimensional (GC/MS) não seria suficiente para se obter separação entre os analitos e outros constituintes da matriz. Nesta figura encontra-se em destaque a região de eluição dos hidrocarbonetos alifáticos (saturados e insaturados) que coeluem na primeira dimensão com outros constituintes da matriz, incluindo-se os compostos nitrogenados de interesse nesse trabalho.

A eluição dos hidrocarbonetos alifáticos se dá na região inferior do espaço de separação, possibilitando uma completa separação cromatográfica com outros constituintes da matriz. Essa separação somente é possibilitada em função da alta capacidade de pico da técnica. Técnicas monodimensionais como GC/MS não possibilitariam a separação e, conseqüentemente, identificação desses compostos em co-eluição sem a utilização de etapas de pré-fracionamento de amostra.

A **Figura 18** representa o diagrama de ápices dos compostos nitrogenados detectados na amostra de alcatrão obtida pelo processo 4 de conversão térmica.

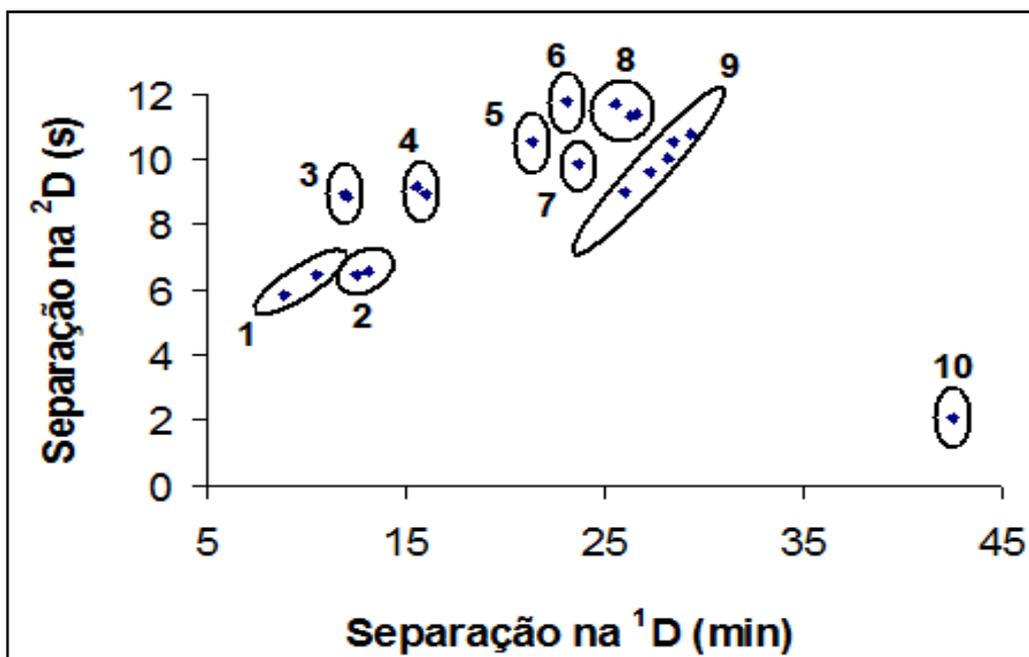


Figura 18. Diagrama de ápicos dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1. Identificação dos picos: (1) dimetil - piridinas; (2) trimetil - piridinas; (3) anilina e benzonitrila; (4) metil - anilina e metil - benzonitrila; (5) isoquinolina; (6) indol; (7) metil - isoquinolina; (8) metil - indol; (9) dimetil - quinolina, dimetil - indolizina e dimetil - indol; (10) metil - carbazol.

O efeito telhado, comumente observado em amostras petroquímicas,⁶⁹ pôde ser verificado para algumas classes de compostos, tais como di e trimetil - piridinas (1 e 2), di e trimetil - quinolinas (9 e 10); indol, metil e dimetil - indol (6 e 8). Na **Figura 19** pode-se observar a ampliação das regiões onde ocorrem co-eluições entre alguns compostos. Os analitos que eluem nas regiões 2, 3 e 4 são os que apresentam uma separação não satisfatória. Contudo, o processo de deconvolução espectral permite a identificação desses compostos com excelente precisão, pois o valor de similaridade encontrada para esses analitos variou entre 625 para o metil - benzonitrila e 911 para benzonitrila (**Tabela VII**).

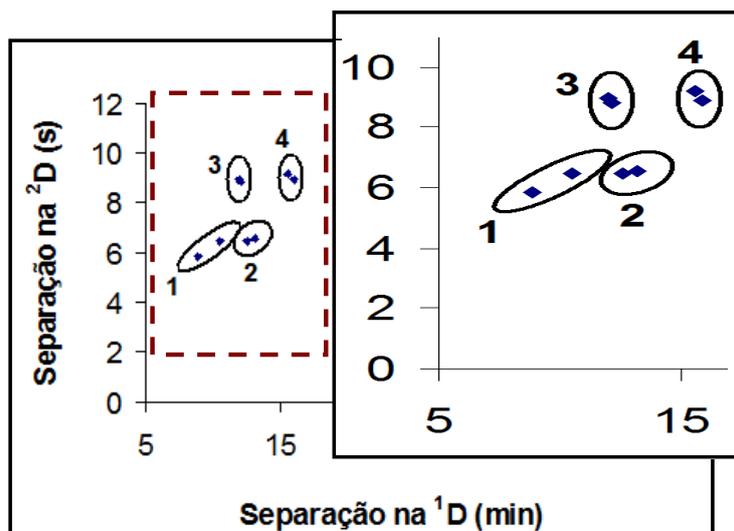


Figura 19. Ampliação das regiões 1, 2, 3 e 4 do diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados na amostra de alcatrão obtida pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1. Identificação dos picos: (1) dimetil-piridinas; (2) trimetil-piridinas; (3) anilina e benzonitrila; (4) metil-anilina e metil-benzonitrila.

Na região 2 ocorre a eluição dos compostos trimetil-piridínicos, com resolução de 1,3 e na região 3 a eluição da anilina e benzonitrila, com resolução de 0,5. Já na região 4, onde ocorre a eluição dos compostos metil-anilina e metil-benzonitrila, a resolução encontrada para esses analitos foi de 0,83. O cálculo da resolução foi efetuado como sendo a média das resoluções em cada uma das duas dimensões, de acordo com a **Equação 5**.¹³¹

4.4.2. Conjunto de Colunas nº 2

Em um segundo momento, a amostra obtida através da condição ótima de pirólise (experimento 4) foi analisada em um novo conjunto de colunas, o conjunto nº 2. A **Figura 20** apresenta o diagrama de cores em 3D para a amostra de alcatrão obtida pelo processo 4 de conversão térmica. Através do diagrama 3D percebe-se claramente uma melhor distribuição dos compostos no espaço de separação, quando comparado ao diagrama 3D obtido com o conjunto de colunas nº 1 (**Figura 17**). No primeiro conjunto, o último composto a eluir apresentou tempo de retenção de 42,55 min (metil - carbazol), enquanto que no conjunto nº 2 o tempo de retenção do último analito foi de 52,13 min (trimetil - carbazol). O cromatograma reconstruído da 1ª D também evidencia uma melhor separação entre os constituintes da matriz.

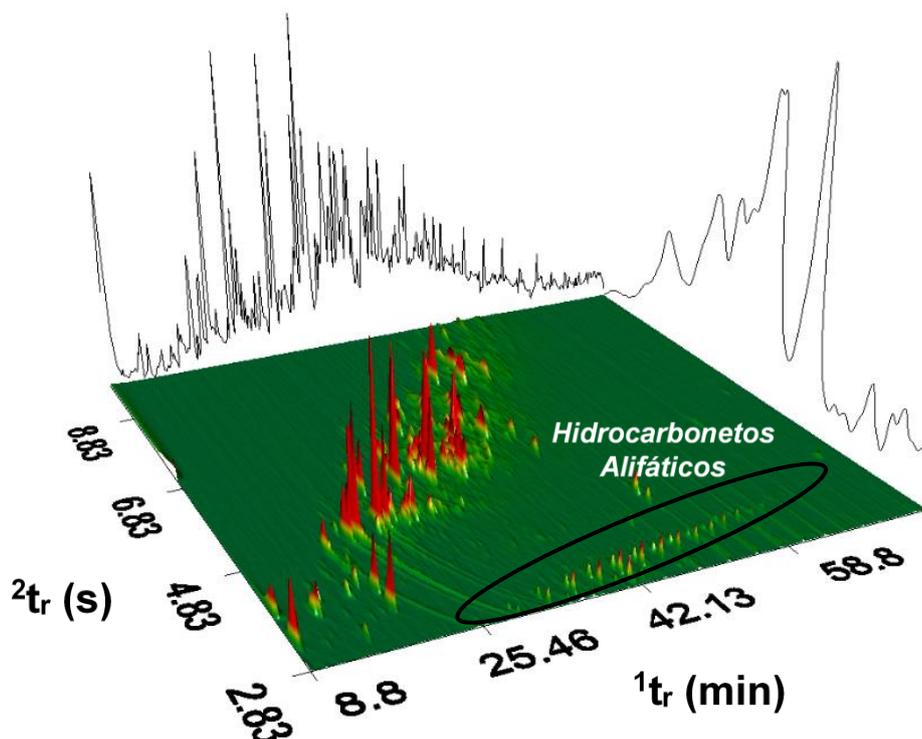


Figura 20. Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisado por GC×GC/TOFMS no conjunto de colunas nº 2, com reconstrução dos cromatogramas da ¹D e ²D.

A **Figura 21** representa o diagrama de ápices dos compostos nitrogenados na amostra de alcatrão. Observa-se que os compostos anilina e benzonitrila (2) e metil - anilina e metil - benzonitrila (3) apresentam-se mais separados entre si no espaço bidimensional. A análise cromatográfica com o conjunto de colunas nº 1 proporcionou separações com resoluções de 0,5 e 0,83, respectivamente. Contudo, com a utilização do conjunto de colunas nº 2 conseguiu-se uma separação mais eficiente, já que as resoluções encontradas para os compostos anilina e benzonitrila (2) foi de 0,96 e para metil - anilina e metil - benzonitrila (3) foi de 1,26.

Na **Tabela VIII** estão representados os compostos tentativamente identificados, bem como seus tempos de retenção, fórmula molecular, similaridade com o espectro de massas da biblioteca e o reverso. Na análise do alcatrão obtido pelo processo 4 foram detectados 69 compostos nitrogenados, com similaridade espectral de no mínimo 600, sendo deste total 58 identificados tentativamente e 11 confirmados através de comparação de tempo de retenção e espectro de massas de padrões analíticos.

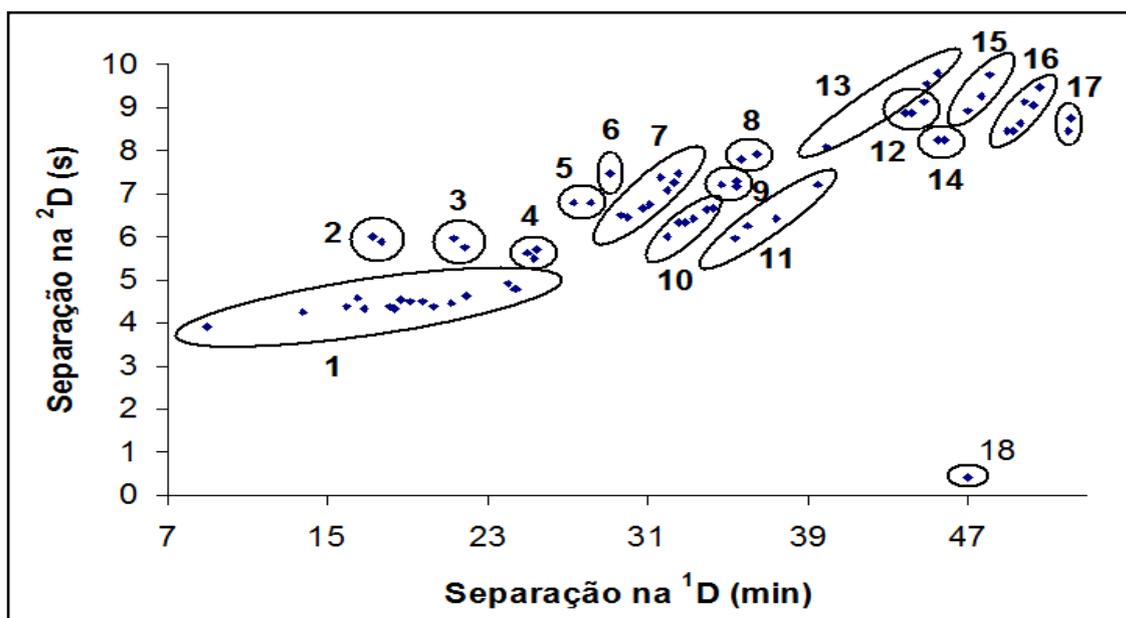


Figura 21. Diagrama de ápicos dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2. Identificação dos picos: (1) C₀, C₂, C₃ e C₄ piridina, C₃ benzenamina; (2) anilina e benzonitrila; (3) C₁ benzonitrila e C₁ benzenamina; (4) C₁ benzonitrila e tetrahydroquinolina; (5) quinolina e isoquinolina; (6) indol; (7) C₁ quinolina e C₁ indol; (8) naftil - carbonitrila; (9) C₂ indol; (10) C₂ quinolina; (11) C₃ quinolinas; (12) benzoquinolinas; (13) carbazol e indenopiridina; (14) C₁ acridina; (15) C₁ carbazol; (16) C₂ carbazol; (17) C₃ carbazol; (18) indenopiridina.

Tabela VIII. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2, na amostra de alcatrão, obtida na condição 4.

Pico	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Fórmula	Similaridade	Reverso
1	8,96	3,93	Piridina*	C ₅ H ₅ N	975	975
2	13,8	4,23	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	917	917
3	15,96	4,38	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	955	955
4	16,46	4,59	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	921	921
5	16,8	4,34	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	881	881
6	17,3	5,98	Anilina	C ₆ H ₇ N	865	892
7	17,63	5,88	Benzonitrila	C ₇ H ₅ N	943	943
8	18,13	4,38	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	908	909
9	18,3	4,35	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	877	879
10	18,63	4,54	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	875	879
11	19,13	4,51	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	892	892
12	19,8	4,49	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	848	849
13	20,3	4,38	Metil - propil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	763	774
14	21,13	4,44	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	869	874
15	21,3	5,96	3 - metil - anilina* (m-toluidina)	C ₇ H ₉ N	902	905
16	21,8	5,77	Metil - benzonitrila	C ₈ H ₇ N	902	902
17	21,96	4,62	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	841	856
18	23,96	4,92	Trimetil - anilina	C ₉ H ₁₃ N	773	773
19	24,3	4,79	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	820	820

20	24,46	4,78	Etil - metil - anilina	C ₉ H ₁₃ N	730	737
21	24,96	5,61	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	751	792
22	25,3	5,5	Tetrahydroquinolina	C ₉ H ₁₁ N	825	832
23	25,46	5,72	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	900	900
24	27,3	6,81	Quinolina*	C ₉ H ₇ N	951	951
25	28,13	6,81	Isoquinolina*	C ₉ H ₇ N	878	878
26	29,13	7,44	Indol*	C ₈ H ₇ N	923	923
27	29,63	6,51	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	890	905
28	29,96	6,47	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	947	947
29	30,8	6,68	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	886	907
30	31,13	6,77	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	778	816
31	31,63	7,36	7 - metil - indol*	C ₉ H ₉ N	927	927
32	31,96	6,01	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	915	931
33	31,96	7,07	4 - metil - quinolina*	C ₁₀ H ₉ N	862	873
34	32,3	7,23	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	929	929
35	32,46	6,32	Etil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	831	863
36	32,46	7,46	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	638	777
37	32,8	6,33	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	828	828
38	33,3	6,42	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	811	880
39	33,96	6,62	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	677	718
40	34,3	6,65	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	733	874
41	34,63	7,19	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	788	823
42	35,3	5,95	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	717	851
43	35,46	7,18	Etil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	701	716
44	35,46	7,28	2,3 - dimetil - indol*	C ₁₀ H ₁₁ N	769	787
45	35,63	7,8	Naftil - nitrila	C ₁₁ H ₇ N	919	919
46	35,96	6,25	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	740	822
47	36,46	7,9	Naftil - nitrila	C ₁₁ H ₇ N	930	930
48	37,46	6,43	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	656	703
49	39,46	7,19	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	836	850
50	39,96	8,08	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	833	840
51	43,8	8,86	Benzo[h]quinolina*	C ₁₃ H ₉ N	807	807
52	44,13	8,86	Acridina*	C ₁₃ H ₉ N	893	893
53	44,8	9,11	Benzoquinolina	C ₁₃ H ₉ N	877	877
54	44,96	9,56	Carbazol*	C ₁₂ H ₉ N	926	931
55	45,46	8,26	Metil - acridina	C ₁₄ H ₁₁ N	800	832
56	45,46	9,81	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	880	903
57	45,8	8,23	Metil - acridina	C ₁₄ H ₁₁ N	832	866
58	46,96	0,43	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	867	870
59	46,96	8,9	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	764	877
60	47,63	9,25	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	884	889
61	48,13	9,75	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	917	917
62	48,96	8,47	Dimetil - benzoquinolina	C ₁₅ H ₁₃ N	828	828
63	49,3	8,44	Dimetil - benzoquinolina	C ₁₅ H ₁₃ N	698	736
64	49,63	8,62	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	700	798
65	49,8	9,13	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	731	743
66	50,3	9,03	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	830	890
67	50,63	9,46	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	834	847
68	51,96	8,44	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	717	774
69	52,13	8,77	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	746	840

*Compostos identificados através de injeção com padrões analíticos.

A eficiência de um método cromatográfico está relacionada à capacidade de eluição de um analito com a mínima dispersão de sua banda. Em termos quantitativos, a eficiência pode ser medida em relação ao número de pratos teóricos (N) e à altura desses pratos (H) em uma coluna cromatográfica. Um aumento na eficiência é observado quando o número de pratos teóricos torna-se maior e, também, quando há diminuição na altura do prato. Métodos cromatográficos que propiciam a mínima dispersão da banda de um analito promovem um aumento de resolução, propiciando um grau de separação desejável em um tempo razoável de análise. A resolução cromatográfica aumenta com a raiz quadrada do acréscimo do número de pratos teóricos. Contudo, um aumento no número de pratos pode acarretar em um acréscimo no tempo de análise. Tanto um aumento no comprimento da coluna, quanto a redução da altura de prato teórico levam a um aumento do número de pratos, entretanto este último parâmetro não leva a um aumento no tempo de análise.^{132,133}

Portanto, a fim de minimizar a altura de prato teórico, pode-se reduzir o diâmetro da coluna, a espessura do filme líquido de fase estacionária e, também, otimizar a vazão da fase móvel. Para tanto, optou-se em utilizar uma coluna de maior comprimento e menor espessura de filme de fase estacionária na ¹D para se obter melhor eficiência e, conseqüentemente, maior resolução entre os picos, proporcionando a identificação de um número maior de compostos na amostra de alcatrão. A menor espessura do filme favorece a transferência de massa do analito da fase estacionária para a fase móvel, sendo essa transferência relacionada ao termo C da equação de van Deemter. Colunas com fases estacionárias contendo filmes finos e de baixa viscosidade favorecem a difusibilidade do analito no meio, devido a diminuição do termo C da equação.^{132,133}

Quando a massa única é utilizada no processamento dos dados, o cromatograma de íons analíticos (AIC, do inglês *Analytical Ion Chromatogram*) é constituído das massas únicas de cada pico. O AIC permite a visualização da soma das massas com sinal analiticamente significativo, somente para os dados que foram processados. Durante o processo de deconvolução espectral o software determina uma única massa que diferencia o espectro de um determinado analito e o de um outro em co-eluição. Quando não se consegue essa diferenciação, o processo de deconvolução escolherá a massa levando-se em consideração alguns critérios como razão sinal/ruído (S/N), simetria do pico e a influência de picos

vizinhos.⁶⁸ Picos excluídos da tabela de picos, tais como os originados de sangria da coluna, solvente e compostos de não interesse não são visualizados no diagrama de cores quando o modo AIC é selecionado. Cabe destacar que este modo não é utilizado para processamento dos dados, e sim, apenas como ferramenta para uma melhor visualização da imagem no diagrama de cores. Este diagrama está apresentado na **Figura 22**, onde é possível observar as diferenças visuais entre os diferentes modos de visualização do diagrama de cores.

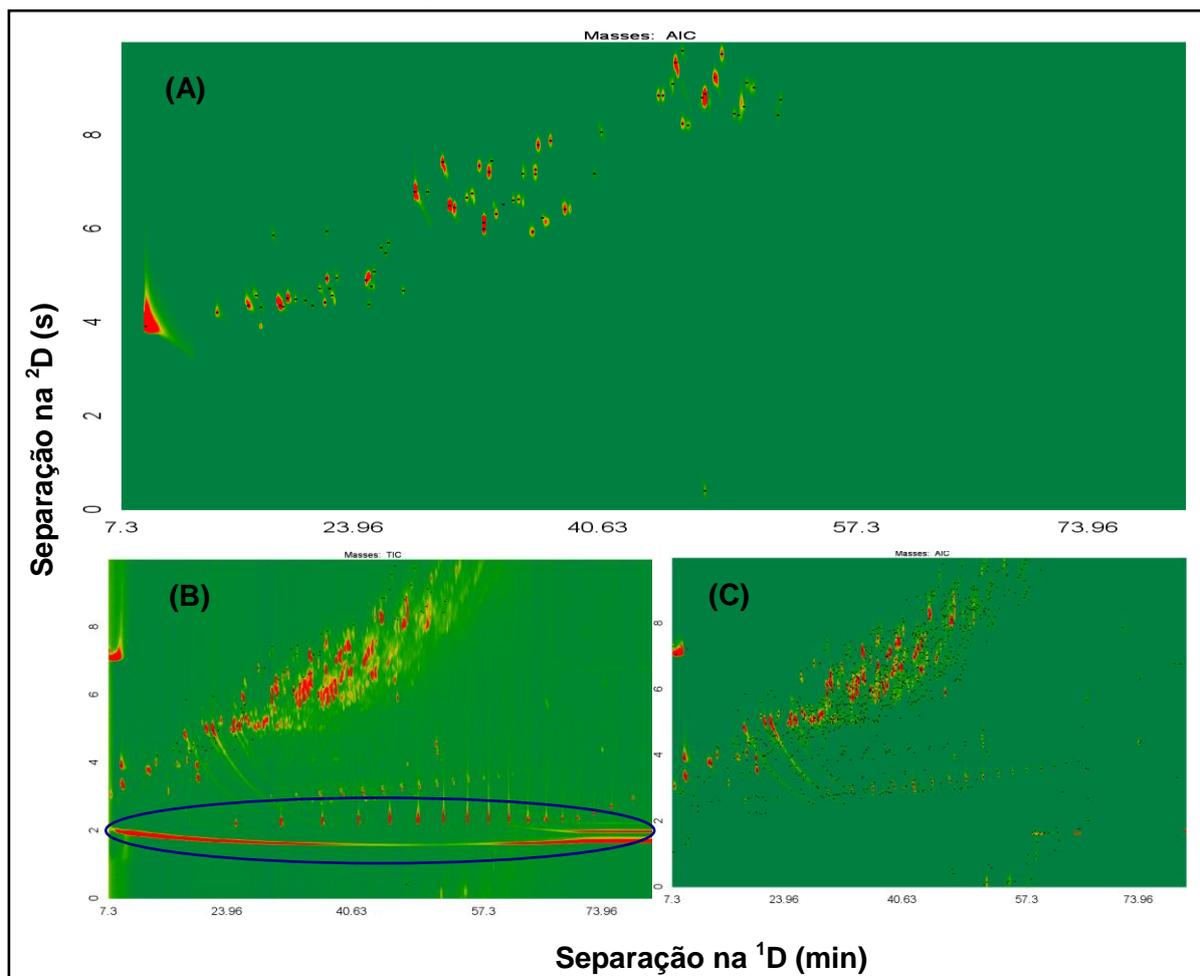


Figura 22. Diagrama de cores da amostra de alcatrão, com visualização em diferentes modos: (A) cromatograma do íon analítico (AIC) somente para compostos nitrogenados; (B) cromatograma de íons totais e (C) AIC para todos os compostos detectados, com exceção dos não processados.

É possível observar na **Figura 22** que com o modo de visualização AIC consegue-se um ganho no poder de visualização da imagem. Os compostos nitrogenados apresentam-se em baixas concentrações em combustíveis fósseis, fazendo parte dos compostos minoritários no carvão. O diagrama de cores, no modo de visualização convencional, é composto basicamente por picos de alta intensidade

de sinal, sendo que os compostos com baixas razões S/N não são visualizados facilmente no diagrama. Os compostos majoritários presentes no alcatrão são os hidrocarbonetos aromáticos e fenóis, que coeluem com as outras classes químicas constituintes da matriz. Com isso, os compostos nitrogenados podem ser melhor visualizados no modo de íon analítico, que é uma ferramenta que pode auxiliar na busca por compostos minoritários em uma amostra de alta complexidade, como no caso do alcatrão.

Na **Figura 22 (A)** percebe-se claramente a distribuição dos compostos nitrogenados no espaço bidimensional, sendo que na **Figura 22 (B)** tem-se a visualização no modo de íons totais onde se observa a presença de sangria da fase estacionária (linha horizontal vermelha) e contaminação da amostra por silanóis provenientes de septo do frasco da amostra (círculo em azul). Na **Figura 22 (C)** não se observa a presença da sangria e da contaminação por silanóis, pois essas regiões de eluição foram excluídas do processamento de dados, através de um método de classificação. Levando-se em conta que o modo de visualização AIC considera apenas íons de significância analítica para a formação da imagem e que essas regiões interferentes foram excluídas do processamento de dados, logo essas regiões não serão consideradas na formação da imagem total do diagrama de cores, bem como não serão contabilizados no percentual de área total do mesmo.

Cabe destacar que as imagens geradas nos três modos apresentados na **Figura 22** estão na mesma escala de cores, contudo observa-se uma diferença na coloração nos diferentes diagramas, sendo que no modo TIC (Contagem de Íons Totais, do inglês *Total Ion Count*) (**Figura 22 (B)**) a coloração é menos intensa. Tal fato é causado pela presença de compostos de alta razão S/N, com picos possuindo grande intensidade da cor vermelha e baixa intensidade da coloração verde, referente à linha de base.

4.4.3. Conjunto de Colunas n° 1 versus Conjunto de Colunas n° 2

Na **Figura 23** é possível observar o gráfico referente ao número de compostos encontrados, para as diferentes classes químicas, nos dois conjuntos de colunas. Através da figura percebe-se que foi detectado um maior número de compostos com o conjunto de colunas n° 2, independente da sua classe química.

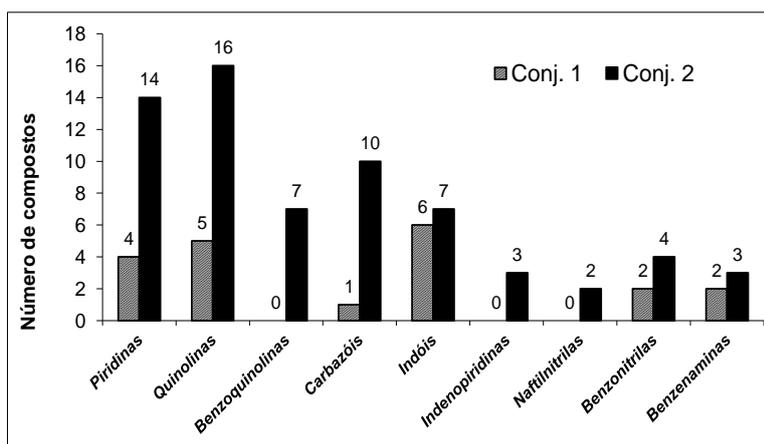


Figura 23. Avaliação do número de compostos encontrados no conjunto 1 e 2, de acordo com a classe química.

Através da análise com o conjunto de colunas nº 1 conseguiu-se a identificação tentativa de apenas 20 compostos nitrogenados, enquanto que com o conjunto nº 2 esse número aumentou aproximadamente três vezes. A classe que apresentou um maior número de compostos detectados no conjunto nº 1 foi a dos indóis. Contudo, no conjunto de colunas nº 2 esse perfil cromatográfico não foi observado, pois conseguiu-se uma maior detecção dos compostos quinolínicos.

Com a utilização do conjunto nº 2 pode-se perceber claramente um ganho na detecção dos compostos benzoquinolínicos, indenopiridínicos e naftilnitrílicos, pois os mesmos não foram detectados com a utilização do primeiro conjunto. Para as piridinas, quinolinas e carbazóis houve um aumento significativo no número de compostos detectados com a utilização do conjunto nº 2, pois conseguiu-se uma maior detecção de isômeros. Por exemplo, para os compostos C_3 alquil piridínicos conseguiu-se identificar tentativamente 6 isômeros, enquanto que com o conjunto nº 1 apenas 2. Para os compostos C_2 alquil quinolínicos foram tentativamente identificados 6 isômeros, enquanto que com o conjunto nº 1 apenas 3. Além disso, nenhum composto C_3 alquil quinolínico foi detectado com o conjunto nº 1, enquanto que com o conjunto nº 2 foram tentativamente identificados 4 isômeros. Já para os compostos C_1 alquil carbazólicos foram tentativamente identificados 3 isômeros, enquanto que com o conjunto nº 1 apenas 1; além disso, nenhum composto C_2 e C_3 alquil carbazólico foi detectado nesse conjunto, enquanto que com o conjunto nº 2 foram tentativamente identificados 4 isômeros C_2 substituídos e 2 isômeros C_3

substituídos. Para a classe das benzenaminas (anilinas) foi possível a detecção de 4 compostos com o conjunto n° 2, enquanto que com o conjunto n° 1 apenas 2.

4.4.4. Avaliação do Processamento dos Dados Utilizando-se 1000 e 10000 Picos Desconhecidos

Os dados discutidos até aqui referem-se ao processamento com a utilização de um número máximo de 1000 picos desconhecidos. A seguir, serão discutidos os resultados gerados com a utilização de um número máximo de picos desconhecidos de 10000 analitos.

Através do processamento de dados utilizando-se o parâmetro de 10000 picos desconhecidos, conseguiu-se detectar 112 compostos nitrogenados, com similaridade espectral de no mínimo 600, com exceção do composto metil - piridina que teve similaridade espectral de 512. Dentre o total de compostos nitrogenados detectados, 100 foram identificados tentativamente e 12 confirmados através de comparação de tempo de retenção e espectro de massas de padrão analítico.

A diferença entre os métodos de processamento em que se utiliza 1000 e 10000 compostos desconhecidos é bastante significativa, visto que o segundo método proporcionou um número bem maior de compostos identificados. Na **Figura 24** é possível observar o cromatograma de íons analíticos obtido para os dois modos de processamento de dados. Através da mesma figura é possível compreender a diferença entre o número de compostos nitrogenados tentativamente identificados nos dois métodos de processamento.

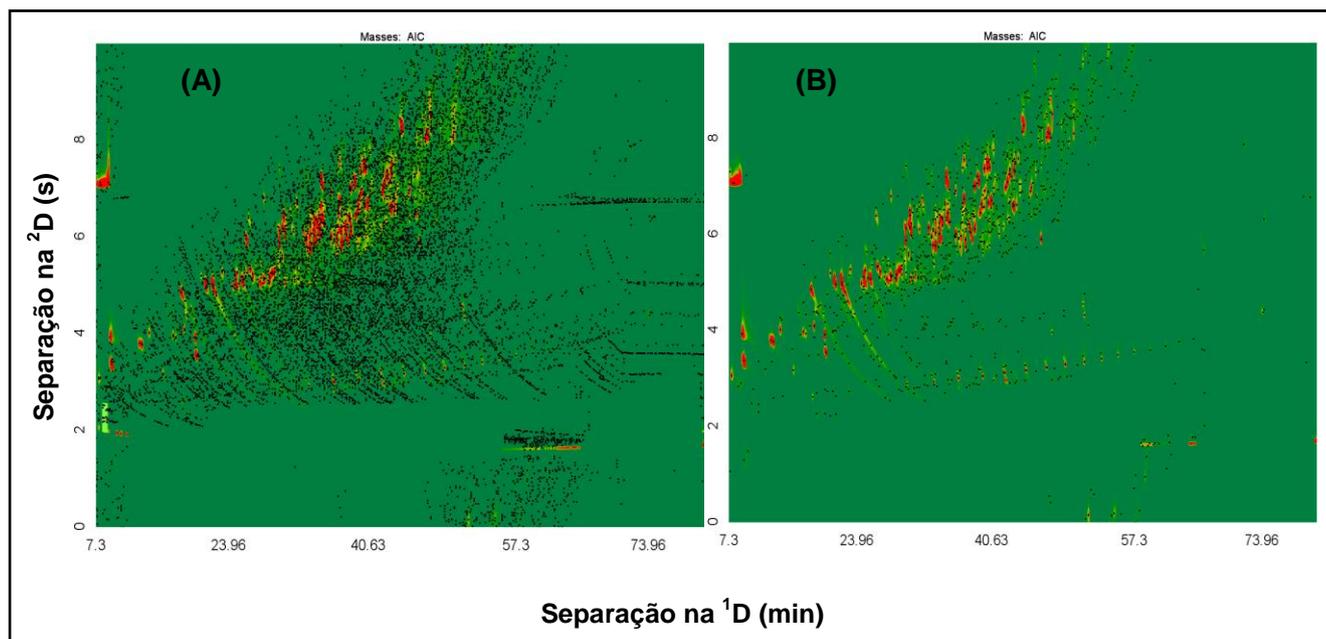


Figura 24. Visualização do cromatograma de íons analíticos (AIC) obtido através do processamento dos dados com a utilização de 10000 picos desconhecidos **(A)** e com 1000 picos desconhecidos **(B)**.

A utilização de 1000 desconhecidos permite a geração de um número total de 1000 picos integrados e visualizados na tabela de picos. O mesmo raciocínio é feito para os dados gerados a partir da utilização de 10000 picos desconhecidos. Cada marcador (pontos pretos) indica a detecção de um pico com marcação no seu ápice. O emprego de um número maior de desconhecidos favorece a integração de um número maior de picos e, conseqüentemente, a detecção de um número maior de compostos nitrogenados. Contudo, o uso de um número demasiadamente grande pode acabar dificultando a análise dos dados, pois aumentaria excessivamente o tempo necessário para o processamento dos mesmos. Na **Tabela VIX** estão representados os compostos tentativamente identificados, bem como seus tempos de retenção, fórmula molecular, similaridade com o espectro de massas da biblioteca e o reverso.

Tabela XIX. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS como o conjunto de colunas nº 2, na amostra de alcatrão obtida pelo processo 4 e com a utilização de um número máximo de 10000 picos desconhecidos.

Pico	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Fórmula	Similaridade	Reverso
1	8,96	3,93	Piridina*	C ₅ H ₅ N	975	975
2	11,63	4,26	Metil - piridina	C ₆ H ₇ N	832	873
3	13,8	4,23	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	917	917
4	14,46	4,21	Metil - piridina	C ₆ H ₇ N	691	913
5	14,8	4,1	Metil - piridina	C ₆ H ₇ N	512	887
6	15,96	4,38	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	955	955
7	16,46	4,59	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	921	921
8	16,8	4,34	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	881	881
9	17,3	5,99	Benzenamina (Anilina)	C ₆ H ₇ N	857	888
10	17,63	5,88	Benzonitrila	C ₇ H ₅ N	943	943
11	18,13	4,38	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	908	909
12	18,3	4,35	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	877	879
13	18,63	4,54	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	875	879
14	19,13	4,51	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	892	892
15	19,8	4,49	Etil - metil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	848	849
16	20,3	4,38	Metil - propil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	763	774
17	20,8	4,74	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	896	904
18	20,96	6,1	Metil - benzenamina	C ₇ H ₉ N	886	918
19	21,13	4,44	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	869	874
20	21,3	5,93	Metil - benzenamina	C ₇ H ₉ N	910	924
21	21,3	5,96	3 - metil - benzenamina*	C ₇ H ₉ N	902	905
22	21,63	4,59	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	790	799
23	21,8	5,06	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	839	856
24	21,96	4,62	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	841	856
25	22,3	5,9	Metil - benzonitrila	C ₈ H ₇ N	908	908
26	23,96	4,92	Trimetil - benzenamina	C ₉ H ₁₃ N	773	773
27	24,3	4,79	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	820	820
28	24,63	5,97	4 - etil - benzenamina*	C ₈ H ₁₁ N	679	884
29	24,96	5,61	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	751	792
30	24,96	5,88	Dimetil - benzenamina	C ₈ H ₁₁ N	631	870
31	25,3	5,5	Tetrahydroquinolina	C ₉ H ₁₁ N	825	832
32	25,46	5,72	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	900	900
33	26,13	5,96	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	794	903
34	27,3	6,01	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	859	862
35	27,3	6,81	Quinolina*	C ₉ H ₇ N	951	951
36	28,13	6,81	Isoquinolina*	C ₉ H ₇ N	878	878
37	29,13	7,44	Indol*	C ₈ H ₇ N	923	923
38	29,63	6,51	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	890	905
39	29,96	6,44	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	921	921
40	29,96	6,47	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	947	947
41	30,46	6,3	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	729	805
42	30,46	6,38	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	820	845
43	30,8	6,68	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	886	907
44	31,3	6,7	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	699	802
45	31,3	6,77	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	819	821
46	31,63	7,36	7 - metil - indol*	C ₉ H ₉ N	927	927
47	31,96	6,01	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	915	931
48	31,96	7,07	4 - metil - quinolina*	C ₁₀ H ₉ N	862	873
49	32,3	6,58	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	717	819

50	32,3	7,23	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	929	929
51	32,46	6,32	Etil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	843	864
52	32,46	7,39	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	907	915
53	32,46	7,46	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	638	777
54	32,8	6,33	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	828	828
55	33,3	6,42	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	811	880
56	33,96	6,62	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	677	718
57	34,3	7,42	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	627	797
58	34,46	7,13	Fenil - piridina	C ₁₁ H ₉ N	874	875
59	34,63	7,19	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	788	823
60	34,8	6,9	Fenil - piridina	C ₁₁ H ₉ N	677	787
61	35,3	5,95	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	717	851
62	35,3	7,05	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	801	873
63	35,46	7,18	Trimetil - benzonitrila	C ₁₀ H ₁₁ N	761	766
64	35,46	7,28	2,3 - dimetil – indol*	C ₁₀ H ₁₁ N	769	787
65	35,63	6,93	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	812	819
66	35,63	7,8	Naftil - nitrila	C ₁₁ H ₇ N	919	919
67	35,96	6,25	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	740	822
68	36,46	7,9	Naftil - nitrila	C ₁₁ H ₇ N	930	930
69	37,46	6,43	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	656	703
70	37,46	6,97	Trimetil - indol	C ₁₁ H ₁₃ N	710	748
71	37,46	6,99	Trimetil - indol	C ₁₁ H ₁₃ N	673	829
72	38,13	7	Trimetil - indol	C ₁₁ H ₁₃ N	663	743
73	38,3	7,05	Fenil - metil - piridina	C ₁₂ H ₁₁ N	684	729
74	39,46	7,19	Trimetil - quinolina	C ₁₂ H ₁₃ N	836	850
75	39,96	8,08	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	833	840
76	40,96	8,5	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	607	814
77	43,8	8,86	Benzo[h]quinolina*	C ₁₃ H ₉ N	807	807
78	44,13	8,86	Acridina*	C ₁₃ H ₉ N	893	893
79	44,8	9,11	Benzoquinolina	C ₁₃ H ₉ N	877	877
80	44,96	9,56	Carbazol*	C ₁₂ H ₉ N	926	931
81	45,3	9,39	Benzoisoquinolina	C ₁₃ H ₉ N	820	834
82	45,46	8,26	Metil - acridina	C ₁₄ H ₁₁ N	800	832
83	45,46	9,81	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	880	903
84	45,63	9,28	Benzoquinolina	C ₁₃ H ₉ N	728	784
85	45,8	8,23	Metil - benzoquinolina	C ₁₄ H ₁₁ N	832	866
86	46,46	8,71	Metil - benzoquinolina	C ₁₄ H ₁₁ N	619	789
87	46,96	0,43	Indeno - piridina	C ₁₂ H ₉ N	867	870
88	46,96	8,9	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	764	877
89	47,63	9,25	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	884	889
90	47,8	9,17	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	927	932
91	48,13	9,75	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	917	917
92	48,96	8,47	Dimetil - benzoquinolina	C ₁₅ H ₁₃ N	828	828
93	49,3	0,17	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	772	824
94	49,3	8,44	Dimetil - benzoquinolina	C ₁₅ H ₁₃ N	698	736
95	49,63	8,62	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	700	798
96	49,8	9,13	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	731	743
97	50,13	8,96	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	810	840
98	50,3	9,03	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	830	890
99	50,63	9,46	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	834	847
100	51,13	9,32	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	760	787
101	51,46	9,98	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	616	783
102	51,96	8,44	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	717	774
103	52,13	8,77	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	746	840

104	52,3	8,9	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	667	765
105	52,8	9,19	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	824	840
106	53,13	9,25	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	607	804
107	53,3	9,32	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	729	815
108	54,13	0,31	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	641	731
109	54,46	0,44	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	702	767
110	58,96	1,86	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	654	813
111	59,96	2,63	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	794	863
112	60,13	3,35	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	695	884

*Compostos identificados através de injeção com padrões analíticos.

A **Figura 25** representa a diferença, em número de compostos, obtida com os dois métodos de processamento de dados.

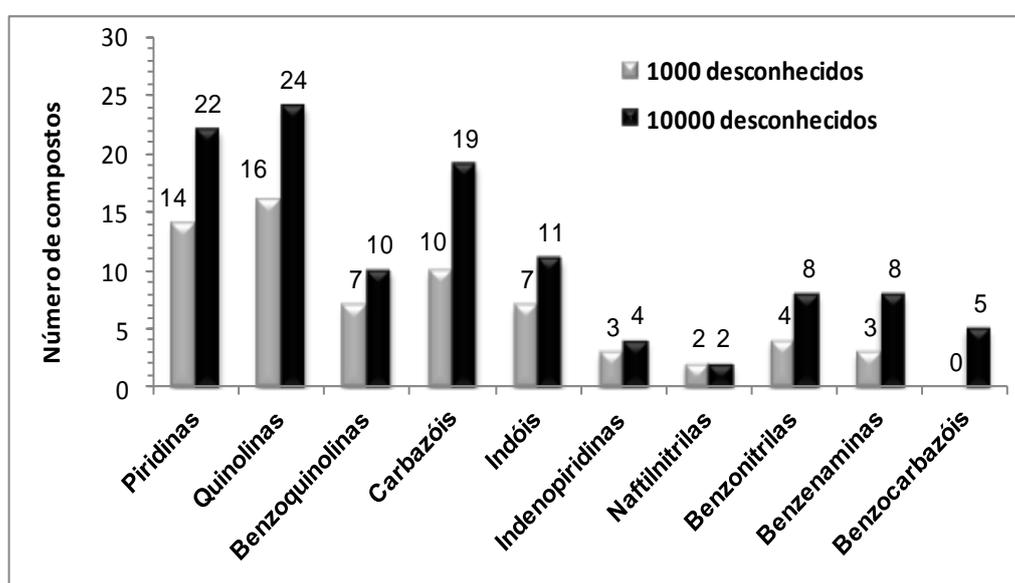


Figura 25. Comparação entre o número de compostos nitrogenados detectados com processamento de dados utilizando-se 1000 e 10000 picos desconhecidos.

A partir da visualização da **Figura 25**, percebe-se que a detecção dos benzocarbazóis somente foi alcançada com a utilização do método de processamento que utiliza 10000 picos desconhecidos. Além disso, houve um ganho na detecção das piridinas, quinolinas e indóis, com destaque para a classe dos carbazóis, que teve sua detecção praticamente dobrada; benzonitrilas, com o dobro de compostos detectados e as benzenaminas, que teve sua detecção quase que triplicada.

A **Figura 26** representa o diagrama de ápices dos compostos nitrogenados na amostra de alcatrão obtida pelo processo 4 e analisado no conjunto de colunas nº 2 com a utilização de um número máximo de picos desconhecidos de 10000 analitos.

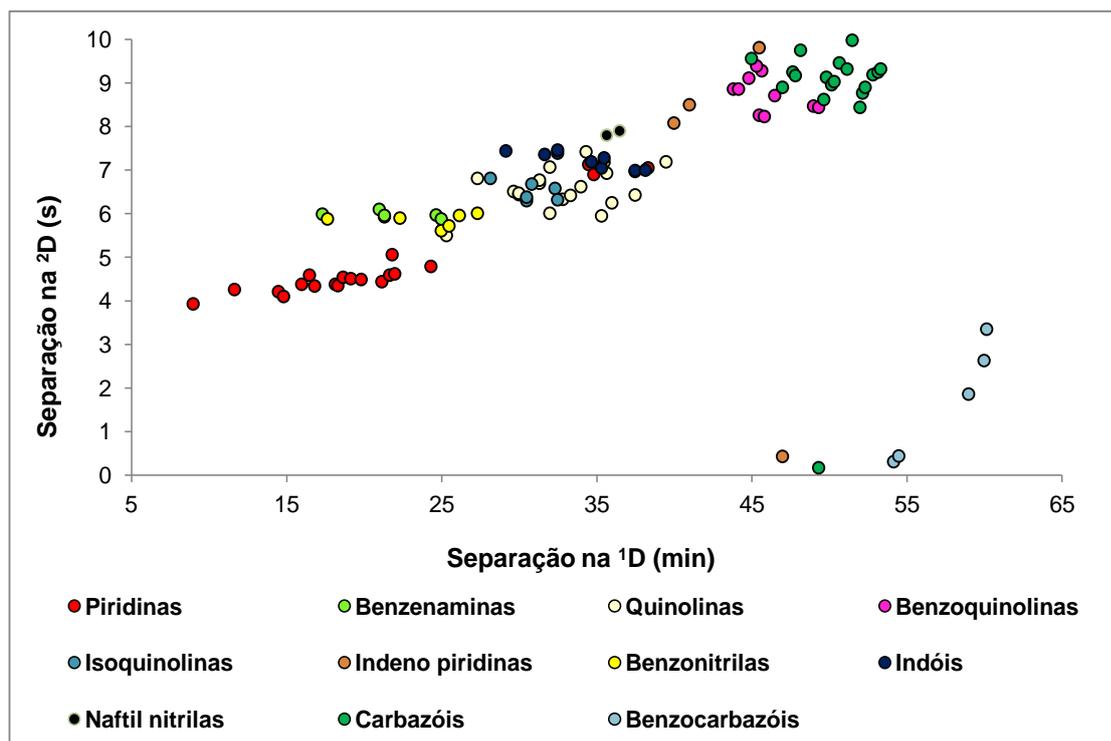


Figura 26. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão obtido pelo experimento 4 e analisada por GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 2. *Diagrama obtido através do processamento dos dados com a utilização de 10000 compostos desconhecidos.*

Na **Figura 26** é possível observar uma ordenação espacial, no que diz respeito à eluição dos compostos, como também observado na **Figura 21**. A primeira coluna, de fase estacionária apolar, possibilita uma separação cromatográfica por ponto de ebulição (volatilidade) dos compostos analisados, enquanto que a segunda coluna, de fase estacionária de polaridade intermediária, possibilita uma separação por volatilidade e, também, por polaridade. Observa-se na **Figura 26** que os compostos piridínicos são separados essencialmente por volatilidade, visto que a separação na segunda dimensão se dá em um pequeno espaço de tempo, entre 3,93 e 4,79 s, com exceção dos compostos com substituintes fenílicos. Pode-se observar, também, esse mesmo comportamento para benzonitrila e seus derivados alquilados, bem como para benzenamina e seus derivados. Contudo, o restante dos compostos apresenta uma maior distribuição na 2^{D} , evidenciando uma maior afinidade com a fase estacionária da segunda coluna. Dentre os compostos derivados da benzonitrila foram tentativamente identificados 6

compostos desde C_0 até C_3 (trimetil-benzonitrila). Para a subclasse das benzenaminas (anilinas) foram tentativamente identificados 7 compostos desde C_0 até C_3 (trimetil-benzenamina), sendo 2 compostos identificados através de injeção de padrão analítico: 3-metil-benzenamina e 4-etil-benzenamina. Aminas aromáticas primárias surgem por hidrogenação de heterociclos contendo átomo de nitrogênio, seguido por abertura do anel e são por isso, menos prováveis de serem detectados no alcatrão.⁵² Uma importante contribuição da GCxGC é na identificação de nitrilas, cuja detecção por análise direta em GC/MS é bastante dificultada, pois apresentam-se em nível de traços em amostras de combustíveis.¹³⁴

Além disso, percebe-se a eluição fora de ciclo de um dos isômeros indeno - piridínicos, indicando que o período de modulação ideal para a eluição dentro do espaço de separação seria maior que 10 s. Esse mesmo perfil cromatográfico é verificado para os compostos benzocarbazólicos que eluem entre os tempos de retenção de 0 e 3,4 s. Uma vez que esses compostos não coeluíram entre si no espaço bidimensional, não se considera que a eluição fora de ciclo seja um problema analítico.

O efeito telhado, ou seja, a estruturação dos picos no espaço de separação pode ser facilmente observada para os compostos quinolínicos de C_0 a C_3 e para os carbazóis de C_0 a C_3 . O mesmo efeito também é observado para as benzoquinolinas, que eluem na mesma região dos carbazóis. Essa característica possibilita identificação dos picos cromatográficos com maior confiabilidade, pois essa distribuição espacial segue uma lógica química, não observada em técnicas monodimensionais. Compostos quimicamente relacionados sofrem um agrupamento, no espaço bidimensional, que se repete quando o número desses compostos aumenta ou diminui. Cada agrupamento corresponde a um grupo de compostos pertencentes a uma classe química e que apresenta um determinado número de carbonos.⁶⁹

Na **Figura 26** é possível observar, também, a região de eluição da piridina e de seus derivados alquilados. Percebe-se, no diagrama de ápices, que há uma certa estruturação espacial em relação a eluição dos compostos piridínicos. A piridina, por ser o composto mais volátil na série homóloga, é o primeiro a eluir. Em seguida, tem-se a eluição dos compostos metilados e dimetilados, seguidos pelos trimetilados e etil-metilados e, por fim, a eluição dos compostos de maior massa molecular, tais como etil-dimetilados e metil-propílicos. Em relação aos compostos piridínicos,

conseguiu-se identificar tentativamente uma faixa de compostos desde C₀ (piridina) até C₄ (metil-propil e etil-dimetil-piridina), contemplando 21 compostos alquil substituídos e 2 fenil substituídos.

Para a subclasse das metil - piridinas foram tentativamente identificados todos os 3 isômeros possíveis. Contudo, com a utilização do processamento de dados com 1000 compostos desconhecidos, nenhum composto metil - piridínico foi detectado no processo de integração. O composto número 5 na tabela de picos apresentou similaridade espectral de apenas 512, mas a distribuição espacial ordenada no diagrama de ápices permite a identificação tentativa deste composto. Para as subclasses de compostos derivados da piridina foram tentativamente identificados todos os 3 possíveis compostos C₁ substituídos, 3 C₂ substituídos, 8 C₃ substituídos, 5 C₄ substituídos, 2 fenil substituídos e 1 C₁ fenil substituído. O espectro de massas dos compostos piridínicos C₃ substituídos permite a diferenciação entre os compostos etil - metil - piridina e trimetil - piridina (**Figura 27**).

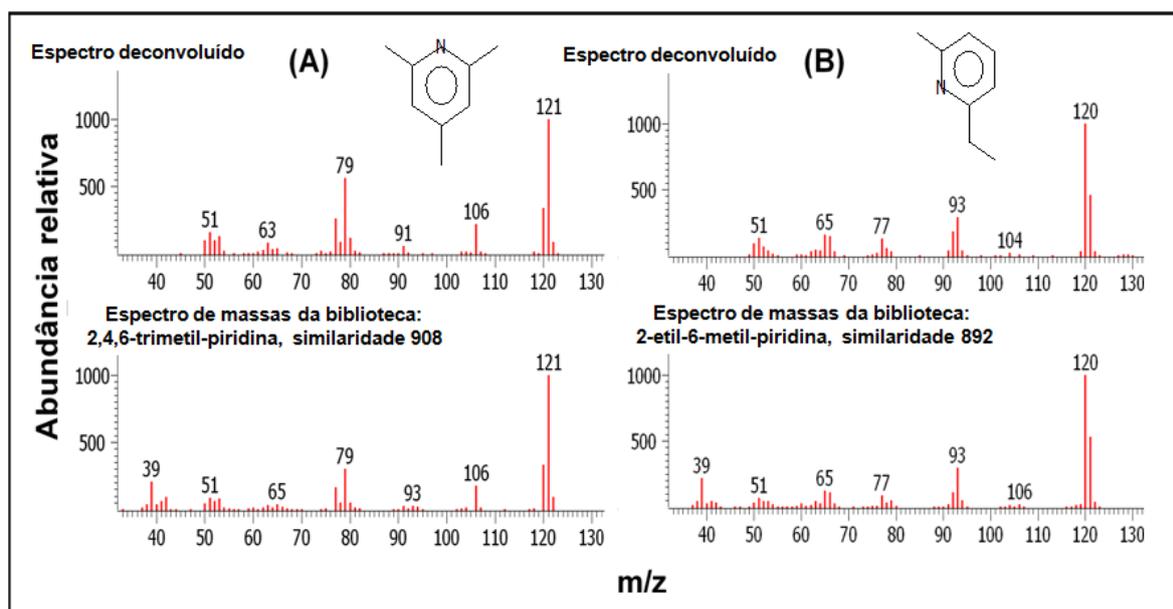


Figura 27. (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico trimetilado e do composto 2,4,6-trimetil-piridina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico trimetilado e do composto 2-etil-6-metil-piridina (biblioteca).

A diferença principal entre os espectros de massas é a m/z do pico base, que para trimetil-piridina é 121, enquanto que para o composto etil-metil-piridina é 120. A abundância relativa das fragmentações é um outro parâmetro que possibilita uma identificação genérica e distinção desses compostos. Contudo, a ausência de padrões analíticos impossibilita a afirmação da identidade real do composto, pois

apenas com a informação do espectro de massas não se pode concluir em quais posições do anel piridínico estão localizados os substituintes alquílicos. O espectro de massas dos compostos piridínicos C₄ substituídos permite a diferenciação entre os compostos metil-propil-piridina e etil-dimetil-piridina (**Figura 28**).

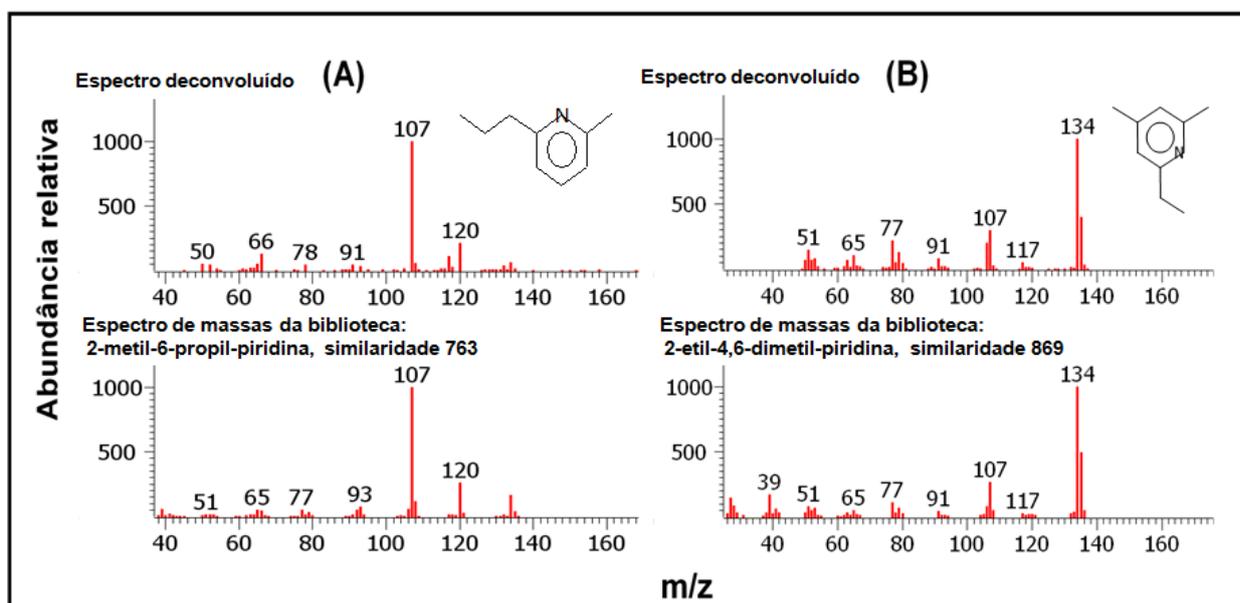


Figura 28. (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico C₄ substituído e do composto 2-metil-6-propil-piridina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto piridínico C₄ substituído e do composto 2-etil-4,6-dimetil-piridina (biblioteca).

Através da visualização do espectro de massas dos compostos piridínicos C₄ substituídos é possível fazer a distinção entre os compostos metil-propil-piridina e etil-dimetil-piridina. As razões m/z dos picos bases dos dois compostos são diferenciadas, sendo 107 para metil-propil-piridina e 134 para etil-dimetil-piridina. Contudo, não é possível afirmar a identidade do composto, ou seja, identificar a posição dos substituintes no anel piridínico.

Na **Figura 29** é possível observar o diagrama de cores de íon extraído para os compostos quinolínicos, bem como sua distribuição no espaço bidimensional. A identificação dos compostos é facilitada através do uso do cromatograma do íon extraído, onde as m/z extraídas (129, 143, 157 e 171) são obtidas a partir da avaliação do espectro de massas dos compostos de interesse. Percebe-se que há uma certa estruturação espacial, em relação a eluição dos compostos quinolínicos, indicando a presença do efeito telhado. A utilização desse conjunto de colunas e do processamento dos dados com 10000 picos desconhecidos proporcionou a

separação entre as subclasses e entre outros analitos. Foi possível a detecção de 24 compostos quinolínicos, sendo 21 tentativamente identificados e 3 identificados a partir da comparação de tempo de retenção com padrão analítico. Em destaque na figura encontram-se as 3 estruturas químicas dos compostos identificados no alcatrão: quinolina, isoquinolina e 4-metil-quinolina. As regiões marcadas com linha seccionada indicam que os compostos agrupam-se de acordo com o número de carbonos na molécula. Dentre os compostos C₁ alquil substituídos foram detectados 11 compostos, incluindo quinolinas e isoquinolinas, sendo que foram detectados todos os 7 possíveis isômeros da metil - quinolina; 6 C₂ alquil substituídos e 4 C₃ alquil substituídos, além da tetrahydroquinolina. Abaixo dessa região encontra-se a eluição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, principalmente naftaleno e seus derivados alquílicos (região demarcada em branco). Dentre os compostos benzoquinolínicos foram tentativamente identificados 10 compostos de C₀ até C₂ (dimetil-benzoquinolina).

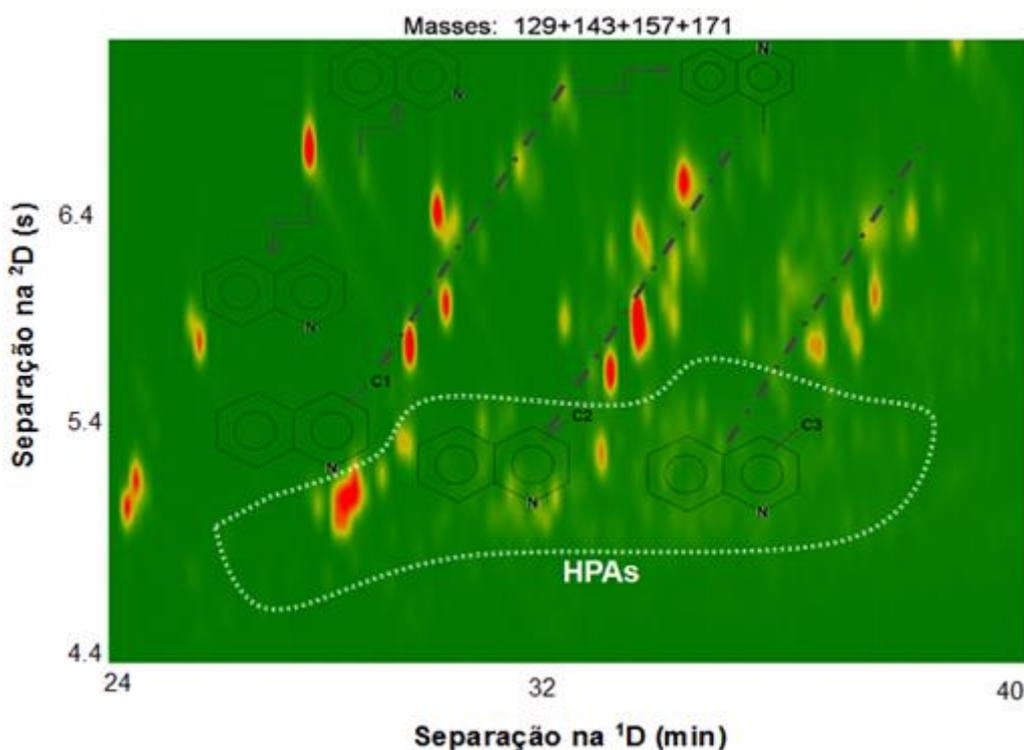


Figura 29. Diagrama de íon extraído da região de eluição da quinolina e isoquinolina e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos.

Através do uso da espectrometria de massas com ionização por impacto eletrônico, percebe-se que para os compostos dialquilquinolínicos, que possuem grupos metílicos, seus espectros de massas apresentam a coincidência entre o pico base e o íon molecular.^{135,136} A mesma característica é observada no espectro de massas dos compostos tri e tetrametilados.¹³⁵ Tal fato serve de ferramenta para a diferenciação entre subgrupos desses compostos, como pode ser observado na **Figura 30**.

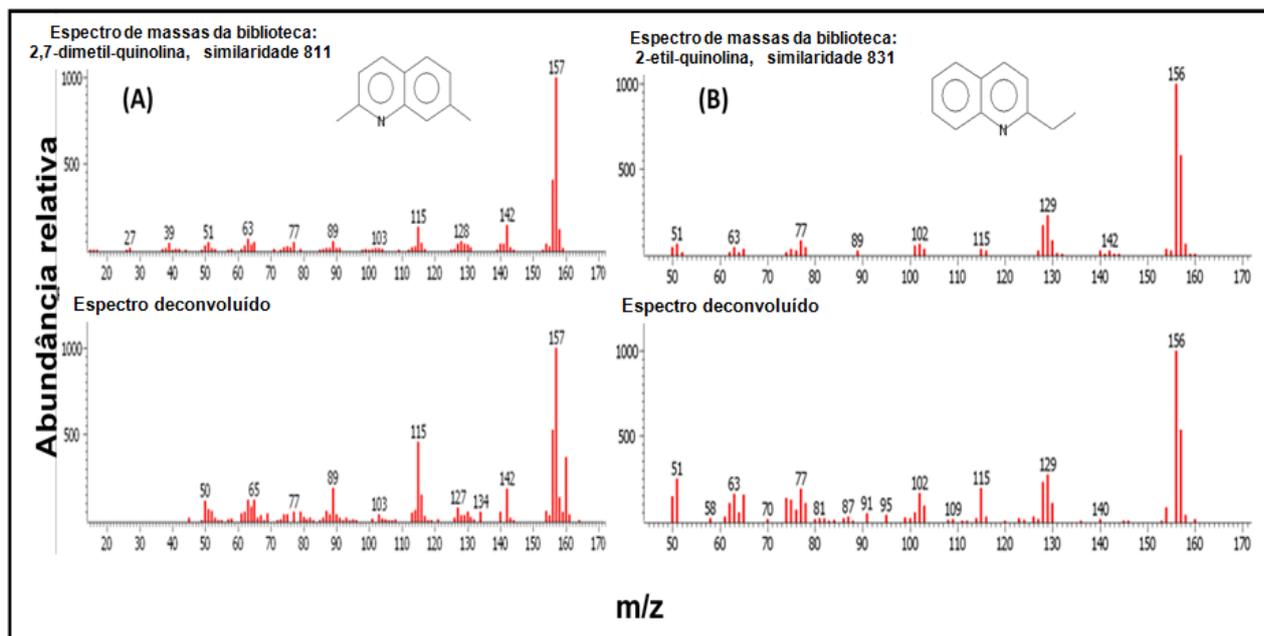


Figura 30. (A) Espectro de massas deconvoluído de um composto quinolínico C₂ substituído e do composto 2,7-dimetil-quinolina (biblioteca); (B) Espectro de massas deconvoluído de um composto quinolínico C₂ substituído e do composto 2-etil-quinolina (biblioteca).

Os espectros de massas dos dois compostos são distintos, podendo-se fazer a identificação dos substituintes do anel aromático, embora não se possa fazer a mesma relação à posição destes substituintes. Na **Figura 30 (A)** tem-se o espectro de massas para um composto quinolínico com substituinte dimetílico, caracterizado pela presença do íon molecular sendo coincidente ao pico base (m/z 157). Já na **Figura 30 (B)** tem-se o espectro de massas para um composto com substituinte etila, que apresenta fragmentação M - 29 referente a perda de grupamento C₂H₅ e íon molecular diferente do pico base.

Através do diagrama de cores de íon extraído, na **Figura 31**, é possível observar a região de eluição do carbazol e de seus derivados. Nota-se o efeito telhado proporcionado pela separação cromatográfica entre as subclasses. Foram tentativamente identificados um total de 24 compostos derivados do carbazol,

enquanto que, com a utilização do processamento de dados com máximo de 1000 picos desconhecidos, conseguiu-se identificar tentativamente apenas 10 compostos. Com o modo de processamento de 10000 picos desconhecidos foram detectados todos os 5 possíveis isômeros do metil-carbazol. Para a subclasse dos C₂ alquil substituídos foram tentativamente identificados 7 compostos e para a subclasse dos C₃ alquil substituídos foram tentativamente identificados 6 compostos. Além disso, também foram tentativamente identificados 5 benzocarbazóis. Nota-se, na mesma figura, a co-eluição parcial entre o carbazol (1) e o dibenzotiofeno (2) e seus espectros de massas deconvoluídos. Apesar da co-eluição, os compostos foram detectados com similaridade espectral de 926 para o carbazol e 702 para o dibenzotiofeno.

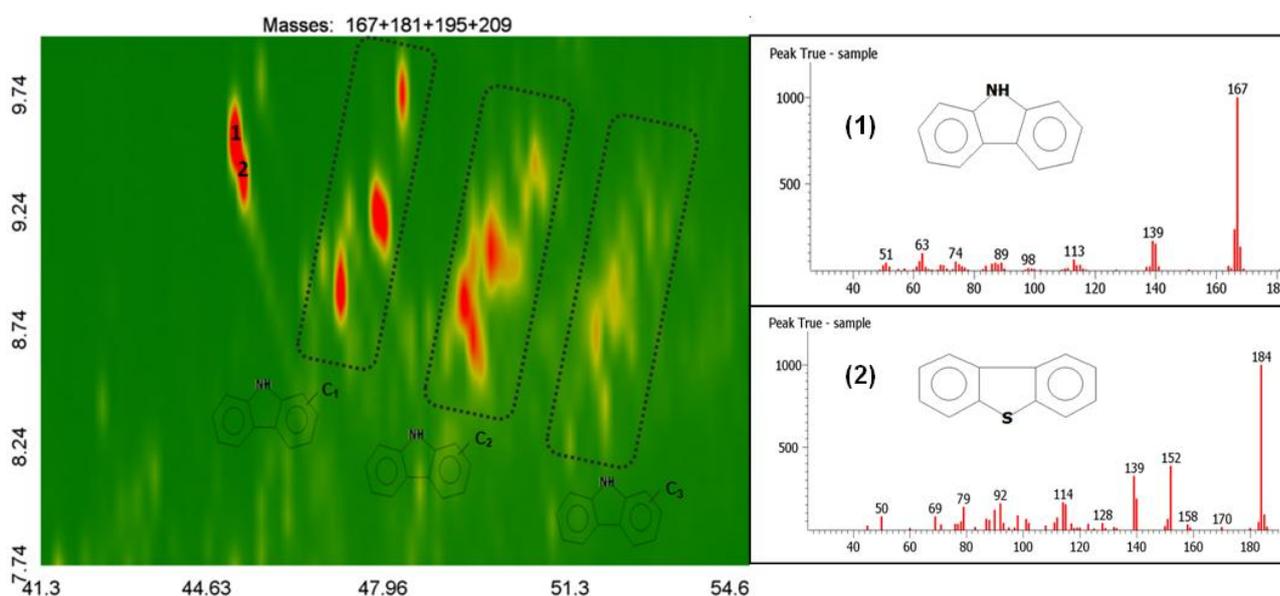


Figura 31. Diagrama de íon extraído (m/z 167, 181, 195 e 209) da região de eluição do carbazol e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos e espectro de massas deconvoluído do carbazol (1) e dibenzotiofeno (2).

Entre a classe dos indóis foram detectados 11 compostos, desde C₀ (indol) até C₃ (trimetil-indol), sendo 4 compostos C₁ alquil substituídos, 3 C₂ alquil substituídos e 3 C₃ alquil substituídos. Dentre o total de compostos detectados, 3 foram identificados a partir da comparação de tempo de retenção com padrão analítico. Em destaque na **Figura 32** encontram-se as 3 estruturas químicas desses analitos identificados no alcatrão: indol, 7-metil-indol e 2,3-dimetil-indol. As regiões marcadas com linha seccionada indicam que os compostos se agrupam de acordo com o número de carbonos na molécula (efeito telhado). Abaixo dessa região

encontra-se a eluição de compostos oxigenados (demarcação em branco) de diferentes classes químicas, como aldeídos, cetonas e fenóis que aparecem no diagrama de íon extraído com coloração bastante intensa, devido a sua alta concentração na amostra. A visualização desses compostos oxigenados no diagrama de íon extraído somente é possível, pois apresentam em comum em seu espectro de massas a m/z indicada na visualização do diagrama (117, 131, 145, 159).

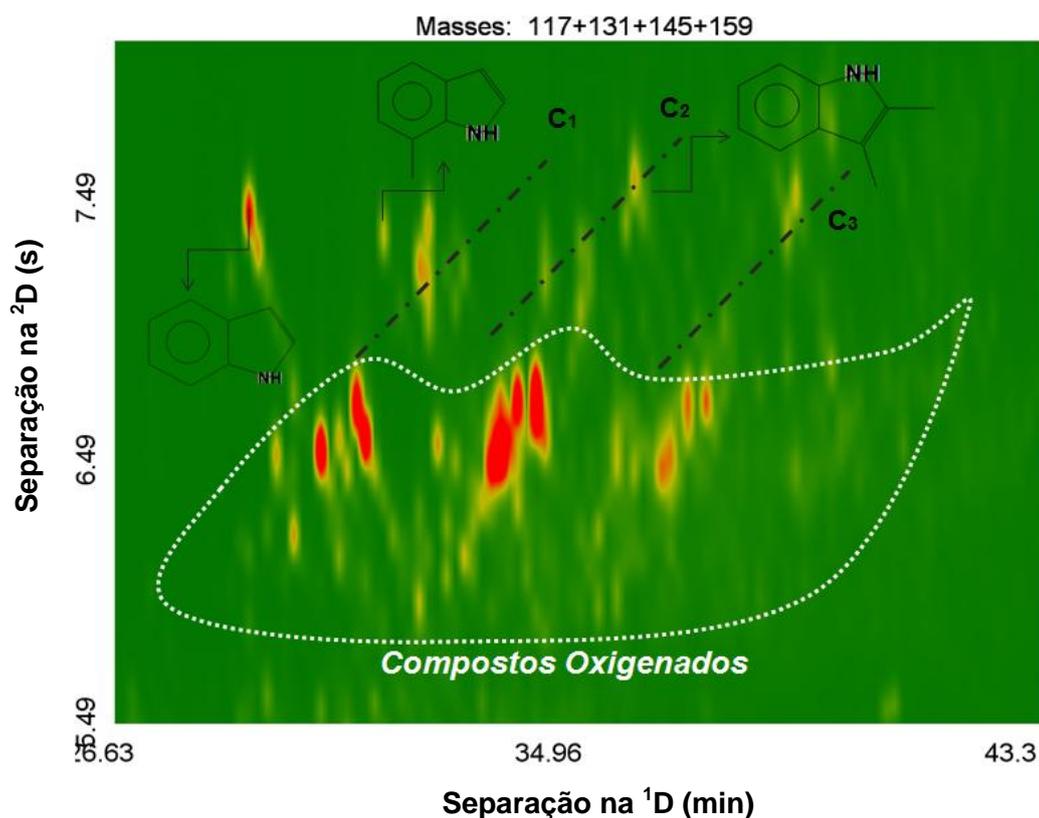


Figura 32. Diagrama de íon extraído da região de eluição do indol e seus derivados C₁, C₂ e C₃ alquil substituídos.

A **Figura 33** mostra a relação entre número de compostos nitrogenados tentativamente identificados e o número de anéis aromáticos e heteroaromáticos.

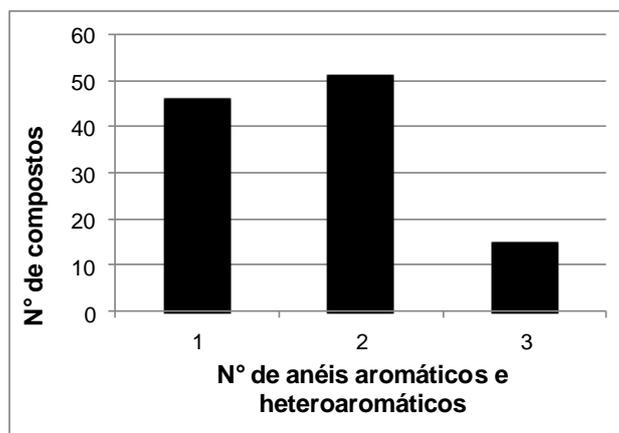


Figura 33. Relação entre número de compostos nitrogenados tentativamente identificados e o número de anéis aromáticos e heteroaromáticos pertencente a esses compostos.

Através da **Figura 33** pode-se observar que 3 é o número máximo de anéis aromáticos e heteroaromáticos pertencentes às estruturas dos compostos nitrogenados tentativamente identificados na amostra de alcatrão sub-betuminoso-A, sendo que a grande maioria dos compostos apresenta 1 e 2 anéis. O alcatrão de carvão é uma importante matéria prima para produtos poliaromáticos.¹ À medida que o *rank* do carvão aumenta, há um acréscimo no número de anéis aromáticos, visto que o processo de coalificação do carvão também aumenta.² Em média, carvões betuminosos e sub-betuminosos contém de 2 a 4 anéis aromáticos fundidos.⁶

4.5. AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO ENTRE CLASSES E SUBCLASSES DE COMPOSTOS NITROGENADOS NA AMOSTRA DE ALCATRÃO DE CARVÃO SEM PRÉ-FRACIONAMENTO

Na **Figura 34** é possível observar a distribuição no espaço de separação dos compostos básicos (B) e neutros (N) obtida para a amostra bruta de alcatrão. Observa-se também a existência de picos fora de ciclo (**A**) cujo tempo de retenção na segunda dimensão foi corrigido afim de se colocar os compostos distribuídos no espaço de separação, como se não estivessem fora de ciclo (**B**).

Através da **Figura 34** é possível observar que na análise do alcatrão por GC×GC/TOFMS os compostos piridínicos (B) eluíram na região 1, onde não foi

constatada nenhuma co-eluição com outros compostos nitrogenados. Contudo, na região 2 onde ocorre a eluição dos compostos anilina e derivados alquilados (B), bem como benzonitrila e derivados alquilados (N), é possível observar que alguns desses compostos eluem com mesmo 1t_R dos compostos piridínicos, fato este que indica que a análise do alcatrão por 1D-GC provavelmente não possibilitaria a separação entre esses compostos, prejudicando a identificação e quantificação dos mesmos. Na região 3 percebe-se que as quinolinas (B) eluíram na mesma região dos indóis (N), mas sem ocorrência de co-eluições, sendo que a identificação tentativa desses compostos foi possibilitada devido a diferenças no tempo de retenção na segunda dimensão e pela deconvolução espectral. Os compostos naftilnitrilas e fenil-piridinas eluem na região 4, com excelente separação. Além disso, os carbazóis (N) também eluíram na mesma região das benzoquinolinas (B) – região 5, como já relatado na literatura.³⁵ Contudo, é possível observar que houve excelente separação cromatográfica entre essas duas classes de compostos.

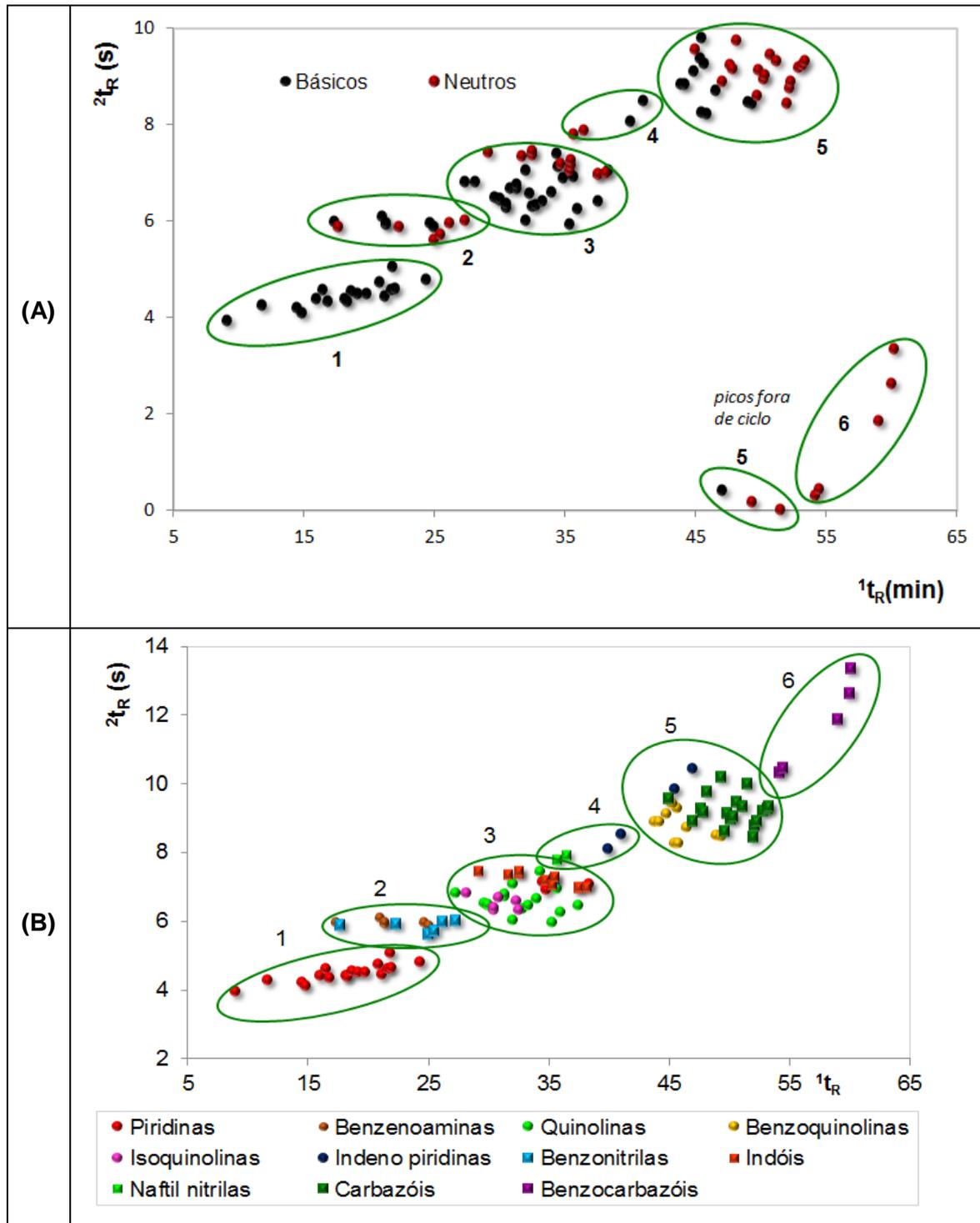


Figura 34. Diagrama de ápices dos compostos nitrogenados básicos (B) e neutros (N) obtido através do processamento com 10000 compostos desconhecidos. **(A)** diagrama separando os compostos conforme o caráter básico ou neutro e mostrando picos fora de ciclo, e **(B)** diagrama com os compostos separados por classes e com o tempo da segunda dimensão ajustado para facilitar a visualização do efeito telhado.

Região 1: piridina e derivados alquilados (B); região 2: anilina e derivados alquilados (B), benzonitrila e derivados alquilados (N); região 3: quinolina e derivados alquilados (B), indol e derivados alquilados (N); região 4: naftil-nitrilas (N) e fenil-piridinas (B); região 5: benzoquinolinas e derivados alquilados (B), carbazol e derivados alquilados (N) e indenopiridinas (B); região 6: benzocarbazóis (N).

A separação desses compostos pode ser alcançada através de métodos de fracionamento de amostra, em que são separadas as frações neutras e básicas de compostos nitrogenados.^{35,137} Contudo, esses métodos de fracionamento tornam a análise mais morosa e há a necessidade de maior consumo de solventes orgânicos e/ou materiais adsorventes. Devido à alta complexidade da amostra e ausência de pré-fracionamento, a ocorrência de co-eluição entre compostos nitrogenados de mesma classe química e entre classes diferentes é observada. Na literatura científica relata-se a co-eluição entre indóis e quinolinas, bem como acridinas e carbazóis, quando analisadas por cromatografia monodimensional.³⁵ Além disso, a co-eluição entre compostos nitrogenados e outros analitos de classes diferenciadas é comumente evidenciada.³⁵

A **Figura 35** ilustra a co-eluição entre dimetil-quinolina (322-B, composto nitrogenado) e bifenila (323-B, hidrocarboneto aromático), bem como o processo de deconvolução dos compostos.

Na **Figura 35 (A)**, cada linha vertical representa a deconvolução dos picos, indicando também seus tempos de retenção. Os números 322 e 323 referem-se ao número de pico obtido na tabela de picos, após o processamento dos dados. A letra B indica o pico modulado mais intenso que representa, em termos qualitativos e quantitativos, a soma de todas as modulações para cada banda cromatográfica. Os dois compostos apresentam o mesmo 1t_R (31,96 min), contudo não apresentam co-eluição total na 2D , pois possuem uma diferença de 0,14 s em seus 2t_R . Para que o processo de deconvolução seja realizado com êxito, deve-se ter uma diferença mínima de 20 milisegundos entre os 2t_R dos compostos em co-eluição e, também, uma amostragem de 20 pontos por pico. Compostos que apresentam co-eluição total, com tempos de retenção idênticos, podem ser separados por deconvolução desde que seus espectros de massas sejam diferentes.

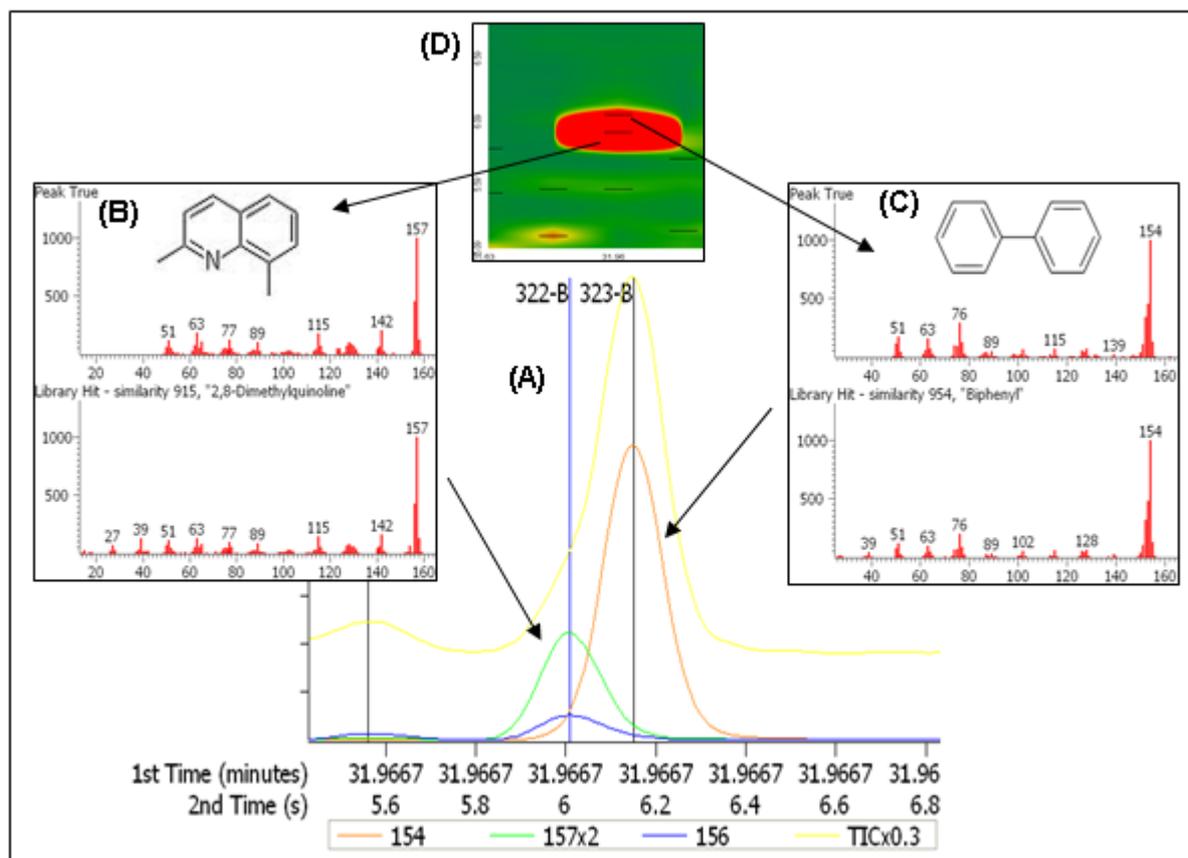


Figura 35. Exemplo de deconvolução espectral para os compostos 2,8-dimetil-quinolina (322-B) e bifenila (323-B). **(A)** cromatograma de íons totais (TIC, linha amarela); cromatograma de íon extraído após deconvolução (traço verde para o íon 157 e traço laranja para o íon 154); **(B)** e **(C)** espectros de massas deconvoluídos dos componentes da amostra e os respectivos espectros de massas encontrados na biblioteca NIST para cada composto; **(D)** Ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos dois compostos.

O cromatograma do íon total (TIC), representado pelo pico em amarelo, induz à falsa informação de que há apenas um único analito em eluição naquele determinado tempo de retenção. Contudo, o cromatograma de íons extraídos (m/z 154 e 157, linhas laranja e verde) indica a presença de dois picos (bifenila e dimetil-quinolina) que puderam ser detectados devido ao processo de deconvolução. A similaridade observada entre os espectros dos dois analitos (**Figura 35 (B) e (C)**) e aqueles da biblioteca NIST (915 para 2,8-dimetil-quinolina e 954 para bifenila) evidencia o êxito da deconvolução espectral. É possível observar na **Figura 35 (A)** que a m/z 157, correspondente ao composto nitrogenado, está sendo multiplicada por 2, indicando um aumento de 200% na intensidade de sinal do pico cromatográfico, a fim de possibilitar uma melhor visualização do mesmo. O S/N para dimetil - quinolina foi 69 e para bifenila 567 e, apesar da grande diferença entre as

razões sinal/ruído, o composto nitrogenado pôde ser detectado com alta similaridade espectral. Na **Figura 35 (D)** tem-se uma ampliação da região de eluição dos dois compostos citados em que se pode observar a presença de duas pequenas linhas horizontais no centro do pico (*peak markers*) que representam a detecção dos dois compostos, bem como seus tempos de retenção.

O TOFMS trabalha no modo de amostragem simultânea, ou seja, produz um espectro de massas mais fidedigno que os produzidos por analisadores de massas de varredura (qMS, por exemplo), pois toda faixa de massa requerida na análise é coletada ao mesmo tempo na fonte de íons. Essa característica garante uma continuidade espectral, pois todas as razões m/z que compõe o espectro de massas de um determinado analito são semelhantes ao longo do pico cromatográfico, conseqüentemente, o processo de deconvolução espectral pode ser obtido com maior confiabilidade, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente.

De acordo com Lissitsyna et al.,¹⁰⁰ o processo de fracionamento da amostra, visando a separação das espécies nitrogenadas, se faz necessário devido à co-eluição entre algumas classes. Em amostras complexas, a separação entre compostos neutros e básicos não é suficientemente efetiva devido à sobreposição de compostos como piridinas, anilinas, quinolinas e acridinas, na fração básica. Os autores utilizaram a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) para a separação de nitrogenados aromáticos em amostras de óleo diesel através da GCxGC-NCD e, conseqüentemente, co-eluições entre piridinas/anilinas, quinolinas/indóis e benzoquinolinas/carbazóis foram evitadas. Contudo, como pode ser observado na **Figura 34 e 36 (A e B)**, a separação entre essas classes pode ser alcançada sem etapa de pré-fracionamento da amostra. Em destaque na **Figura 36 (B)** encontram-se 3 estruturas químicas de analitos identificados no alcatrão: quinolina (1), isoquinolina (2) e indol (3), bem como as regiões onde foram identificados os compostos 4-metil-quinolina (4), 7-metil-indol (5) e 2,3-dimetil-indol (6).

A visualização e avaliação do cromatograma de íon extraído para piridinas e anilinas torna-se inviável, pois possuem fragmentação de massas similar ao de compostos fenólicos (diferem em 2 unidades), que estão em alta concentração no alcatrão. Além disso, piridinas e anilinas apresentam fragmentos de massas semelhantes e íon molecular de alta intensidade. Essas características tornam muito

difícil a distinção entre esses compostos através da técnica de GC/MS no modo SIM, por exemplo, ao menos que seus respectivos picos estejam totalmente separados.⁵⁹

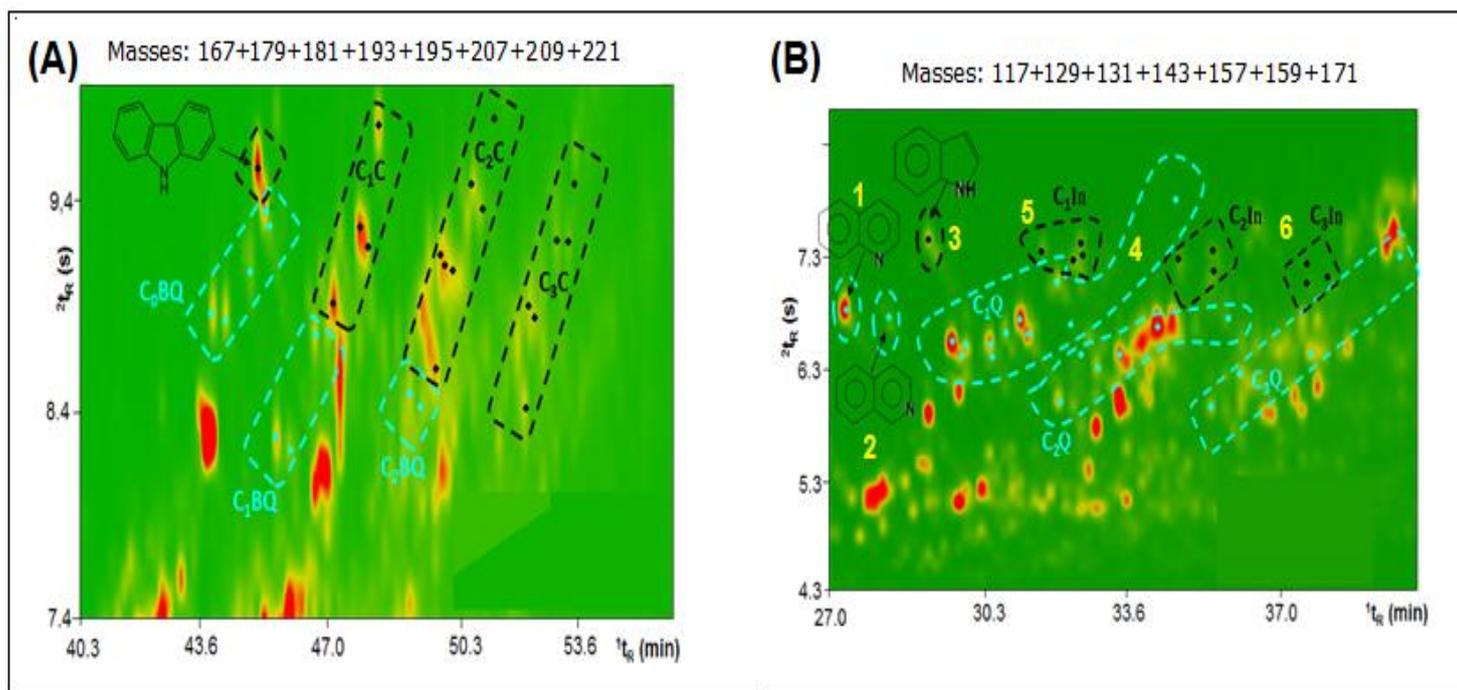


Figura 36. EIC obtido para compostos benzoquinolínico (BQ) e carbazólicos (C) **(A)** e para quinolinas (Q) e indóis (In) **(B)**.

Em trabalho desenvolvido por Granda et al.,¹³⁴ onde utilizou-se a técnica de extrografia como preparo de amostra, obteve-se separação de compostos alifáticos, aromáticos e nitrogenados neutros por GC/MS. No entanto, compostos fenólicos eluíram juntamente com compostos nitrogenados de caráter básico. Contudo, através da GC×GC, os fenóis podem ser separados das anilinas na segunda dimensão.

Através da visualização da **Figura 37**, percebe-se claramente que os fenóis estão em maior quantidade na amostra, fazendo com que os picos das anilinas não sejam visualizados no cromatograma e, por isso, estão representados por círculos.

Os compostos piridínicos C₁ alquil substituídos e a benzenamina (anilina) possuem em comum a fragmentação de m/z 93 (**Figura 38**). Esse perfil se repete para os compostos piridínicos C₂ alquil substituídos e metil - benzenamina, e assim sucessivamente. Ambas famílias de compostos apresentam íon molecular de alta intensidade e idêntica fragmentação de massas, dificultando sua distinção apenas com o uso da espectrometria de massas.⁵⁹ Nesse caso, excelente separação

cromatográfica é requerida para se alcançar correta identificação. No entanto, a GC×GC permitiu a separação e identificação dessas 2 classes, devido à separação na ²D. Esse perfil cromatográfico também pode ser observado na **Figura 34**, onde na região 1 eluem os compostos piridínicos e na região 2, os compostos derivados da anilina.

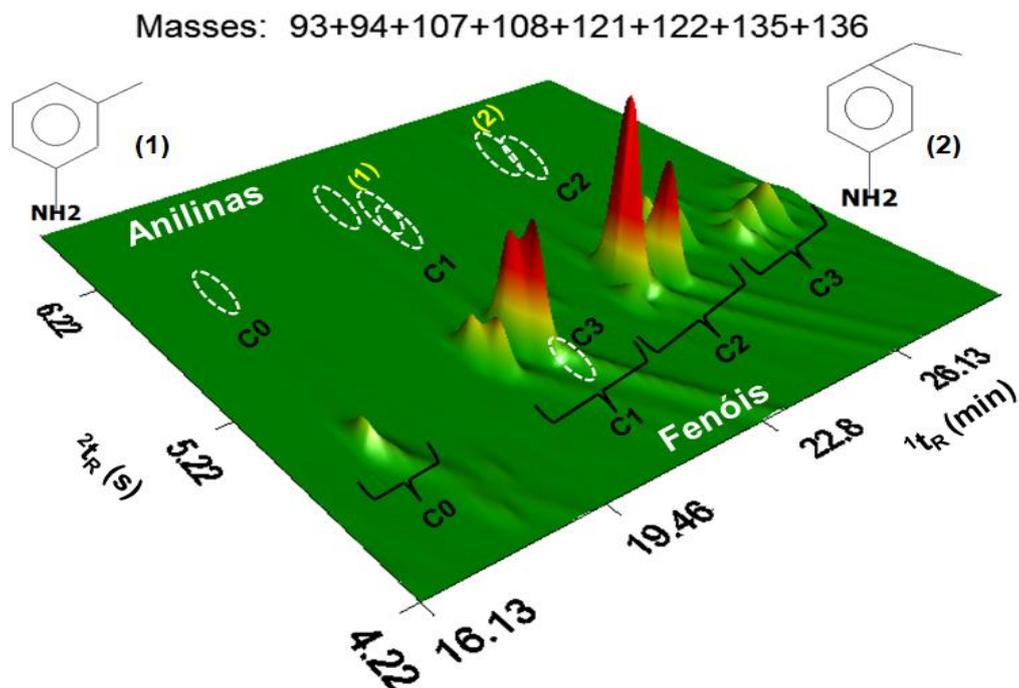


Figura 37. EIC (m/z 93+94+107+108+121+122+135+136) evidenciando a detecção das anilinas (C_0 a C_3) e fenóis (C_0 a C_3), onde as estruturas químicas dos compostos 3-metil-anilina (1) e 4-etil-anilina (2) podem ser observadas.

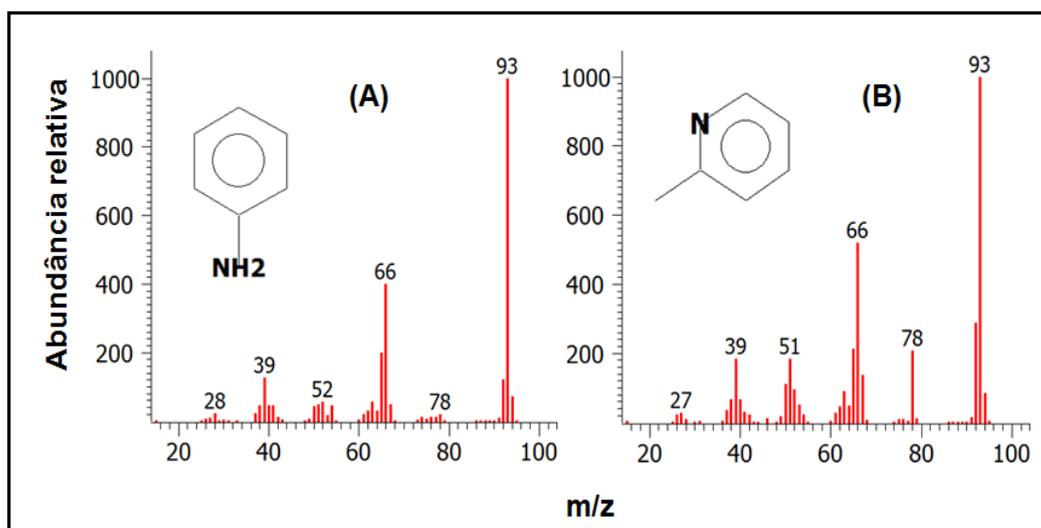


Figura 38. Espectros de massas dos compostos (A) anilina e (B) metil - piridina, onde observa-se a presença do íon de m/z 93 (pico base para as duas classes de compostos).

Os alquil naftalenos são os hidrocarbonetos aromáticos que estão em maior quantidade no alcatrão e que eluem na mesma região de alguns compostos nitrogenados, tais como as quinolinas. As m/z correspondentes aos íons moleculares desses compostos diferem em uma unidade das pertencentes aos compostos alquil quinolínicos e, com isso, apesar da co-eluição, podem ser separados por deconvolução. Na **Figura 39 (A)** pode-se observar a região de eluição desses compostos, bem como o efeito telhado proporcionado no processo de separação. Também é possível observar a região de eluição dos dibenzotiofenos (DBT) e naftotiofenos (NT) que são compostos heterocíclicos homólogos aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, contendo um átomo de enxofre. Na **Figura 39 (B)** tem-se uma região de ampliação da **Figura 39 (A)**, na região de 26 a 32 min, onde percebe-se a co-eluição na 1D entre os compostos C_1 alquilados derivados do naftaleno, quinolina e benzotiofeno. Apesar da separação na 2D entre o hidrocarboneto aromático e os outros dois compostos, houve co-eluição nessa dimensão entre o composto sulfurado e nitrogenado. A detecção dos dois compostos foi possível devido ao processo de deconvolução, que pode ser observado na **Figura 39 (C)**.

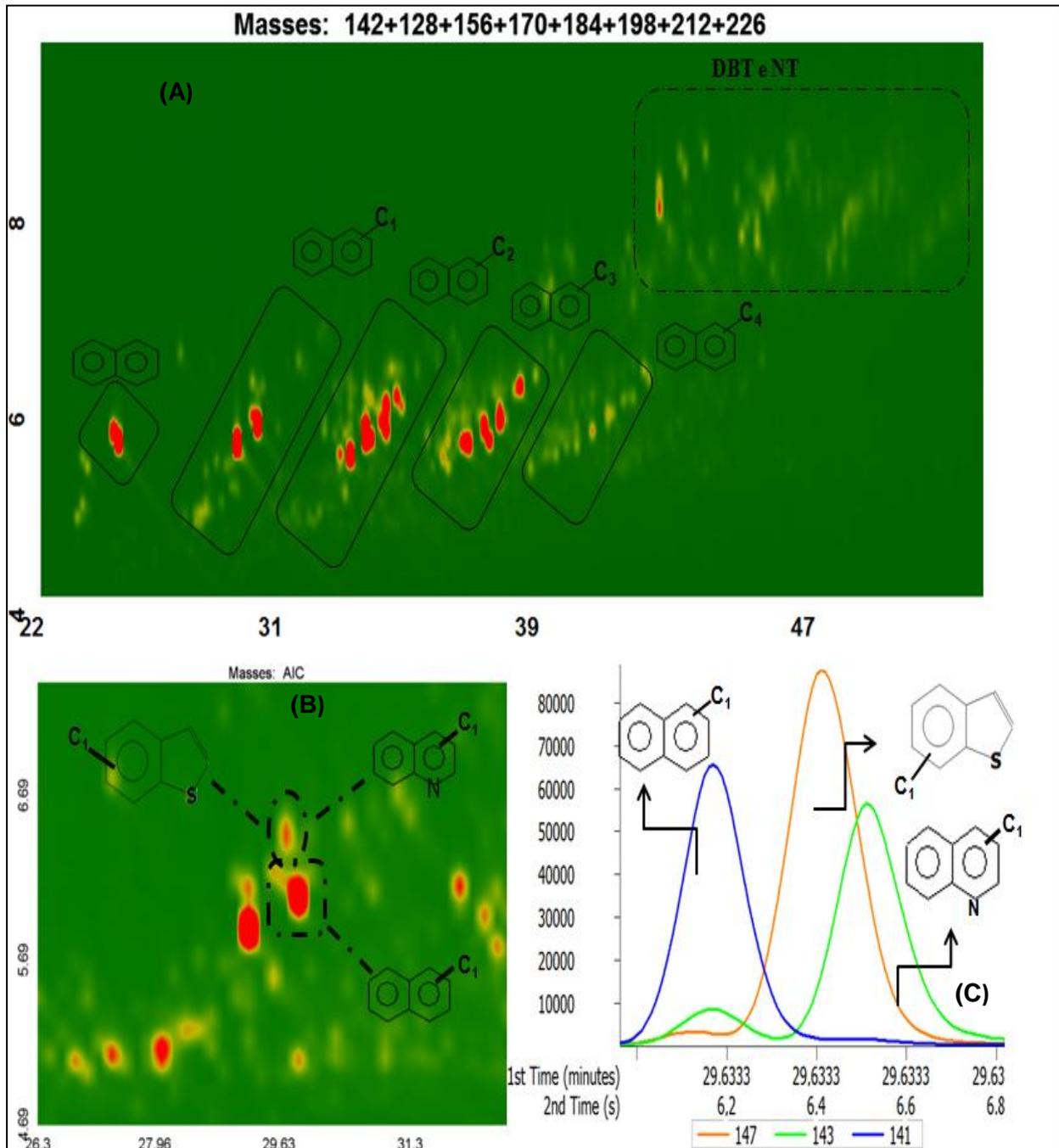


Figura 39. Diagrama de cores do íon extraído enfatizando a região de eluição dos alquil naftalenos, bem como dos dibenzotiofenos (DBT) e naftotiofenos (NT) **(A)**; região de co-eluição entre compostos C₁ alquil substituídos derivados do naftaleno, quinolina e benzotiofeno **(B)**; cromatograma dos picos modulados evidenciando o processo de deconvolução entre o composto nitrogenado e sulfurado **(C)**.

Na **Figura 40** é possível observar a separação entre o fenantreno e benzoquinolinas através do cromatograma do íon extraído (m/z 179).

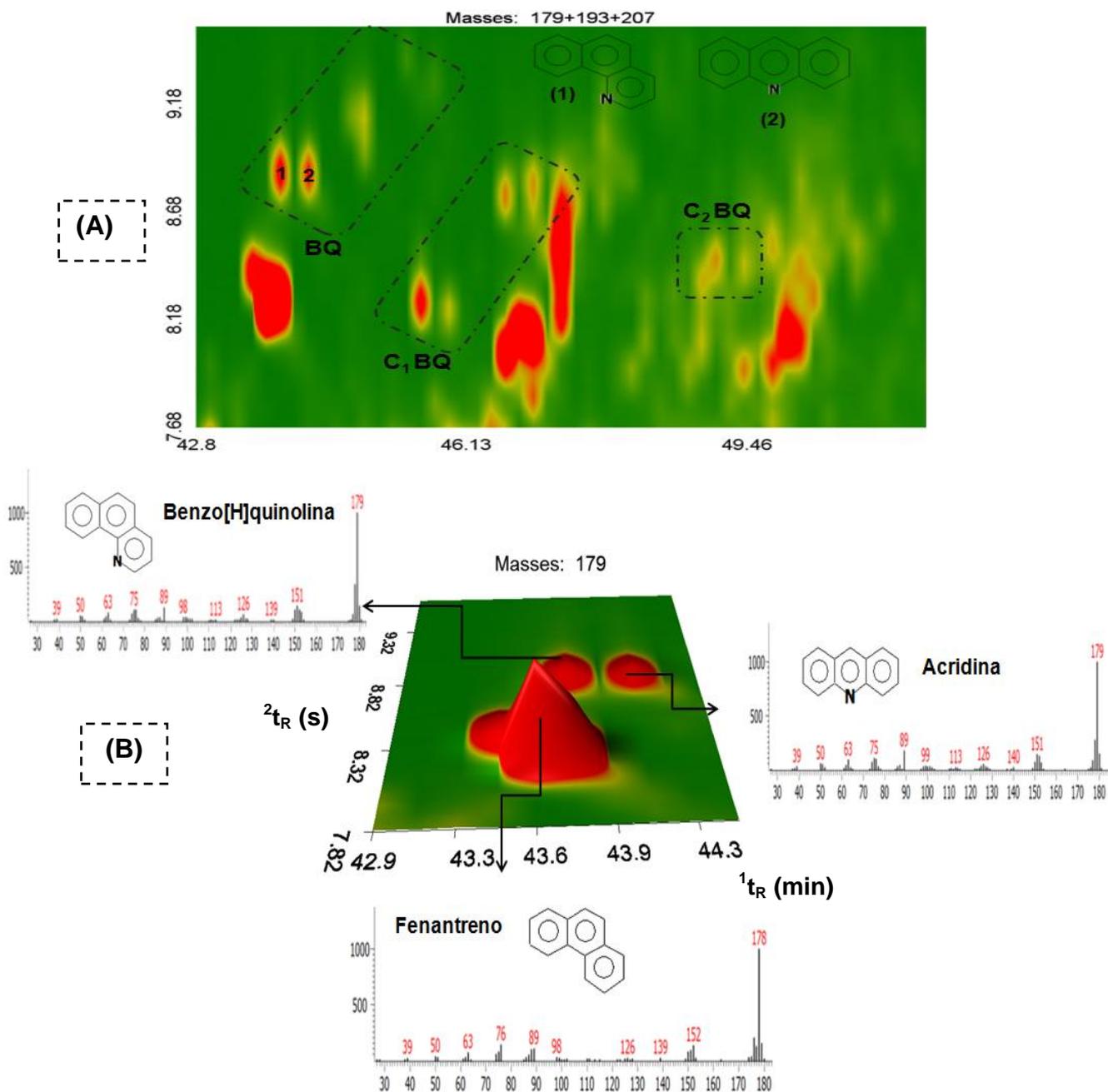


Figura 40. (A) EIC obtido para benzoquinolinas (m/z 179+193+207) e (B) EIC obtido para m/z 179, onde a separação entre o fenantreno e benzoquinolinas pode ser observada.

Em trabalho desenvolvido por Burchill et al.,¹³⁸ onde foram analisadas amostras de alcatrão não fracionadas, através da técnica de GC/qMS (modo SIM) e GC-AFD, percebeu-se a influência negativa de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na separação por espectrometria de massas. Os HPA interferentes

possuem apenas uma unidade de massa a menos que as massas dos íons moleculares de alguns compostos nitrogenados, tais como fenantreno ($C_{14}H_{10}$ m/z 178) e benzoquinolina ($C_{13}H_9N$ m/z 179), bem como fluoreno ($C_{13}H_{10}$ m/z 166) e carbazol ($C_{12}H_9N$ m/z 167). Esse aspecto foi percebido pelo autor durante a análise das benzoquinolinas, pois foi observada a presença de picos do composto fenantreno, apesar da utilização do modo de monitoramento seletivo de íons com a m/z 179. Essa interferência foi atribuída a presença do isótopo de ^{13}C do HPA. Essa interferência foi mais pronunciada na separação da 3,4-benzoquinolina, pois o fenantreno elui na mesma região desse composto. Compostos como carbazol são menos sujeitos a esse efeito, pois são separados dos correspondentes HPA com maior resolução cromatográfica. No entanto, através da GC×GC/TOFMS conseguiu-se a separação na 2D entre o fenantreno e benzoquinolina. Além disso, obteve-se excelente separação entre os dois isômeros: benzo[h]quinolina e acridina (**Figura 40(B)**).

A separação proporcionada pela GC×GC/TOFMS, devido à alta capacidade de pico da técnica, torna-a vantajosa para a separação desses compostos, visto que consegue-se obter um ótimo resultado analítico em um tempo reduzido, pois não há necessidade de pré-tratamento de amostra. A avaliação/tratamento dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS torna-se facilitada através da utilização do cromatograma do íon extraído. Lu et al.¹³⁹ utilizaram a ferramenta do íon extraído para identificar compostos piridínicos, quinolínicos/isoquinolínicos e pirazínicos em fumaça de cigarro condensada, onde foram tentativamente identificados 377 compostos. Em outros trabalhos, abrangendo diferentes matrizes e analitos, tem sido relatado o uso dessa ferramenta: biomarcadores (metil-hopano e metil-moretano) em petróleo,¹⁴⁰ etil-carbamato em vinho,¹⁴¹ salvonorina A em água, plantas e urina,¹⁴² compostos voláteis em chás verde, oolong e preto,¹⁴³ caracterização química de bioóleo,¹⁴⁴ entre outros.

4.6. PARÂMETROS DE MÉRITO

4.6.1. Linearidade, Curva de Calibração, Precisão, Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) Instrumentais

Os resultados obtidos para os parâmetros de linearidade e curva de calibração estão sumarizados na **Tabela X**.

O método proposto para a determinação desses compostos revelou excelente relação linear, visto que os coeficientes de correlação situaram-se entre 0,992 e 0,999. De acordo com a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária),¹⁴⁵ os valores mínimos aceitáveis para o coeficiente de correlação deve ser de 0,99. As curvas obtidas para cada analito estão representadas na **Figura 41**.

Tabela X. Dados obtidos para faixa linear, coeficiente de correlação (r), coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b) através da curva de calibração realizada por GCxGC/TOFMS.

Analito	Linearidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	r	a	b	m/z de quantificação (U)
3-metil-benzenamina	1,5-20	0,999	21234	-30084	106+107
4-etil-benzenamina	0,9-20	0,998	26109	-35286	106+121
Quinolina	0,9-20	0,997	23839	-38201	129+102
Isoquinolina	1,5-20	0,995	18669	-40785	129+102
Indol	1,5-20	0,995	32828	-68165	117+90
7-metil-indol	1,5-20	0,998	25441	-31009	130+131
4-metil-quinolina	0,3-20	0,996	27387	-22982	143+115
2,3-dimetil-indol	0,3-20	0,995	14465	-14383	145+144
Benzo[h]quinolina	1,5-20	0,995	15850	-22734	179+178
Acridina	1,5-20	0,993	13600	-30993	179+178
Carbazol	1,5-20	0,992	16358	-29218	167+166

a = coeficiente angular;

b = coeficiente linear;

r = coeficiente de correlação

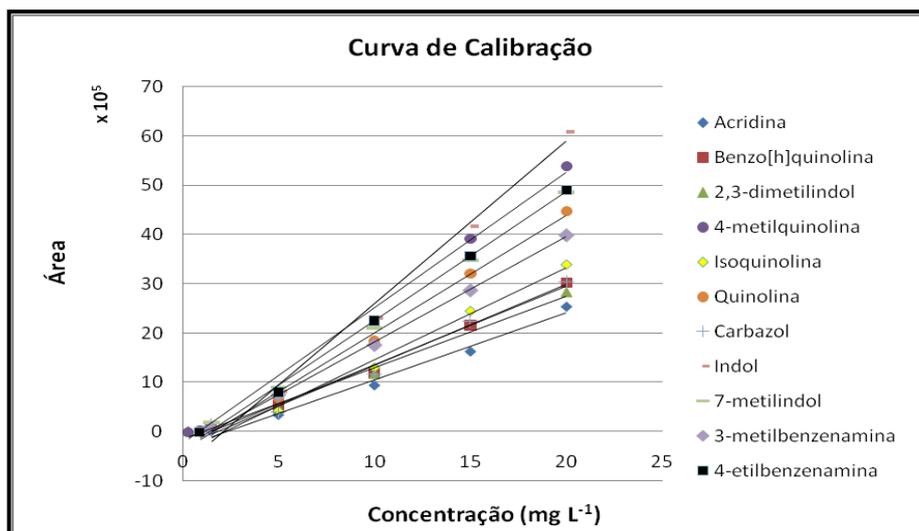


Figura 41. Curva de calibração para os 11 compostos nitrogenados detectados na amostra de alcatrão. *Obs.: O analito piridina foi detectado na amostra, mas não foi quantificado devido a sua baixa estabilidade/alta volatilidade no padrão analítico e amostra.*

Na **Tabela XI** podem ser observados os valores obtidos para repetitividade em relação à área e altura do pico, bem como limite de detecção e quantificação instrumentais ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Tabela XI. Avaliação da precisão analítica da GC \times GC/TOFMS expressa através do coeficiente de variação (CV %) para repetitividade (n = 8), bem como limite de detecção e quantificação ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Analito	Repetitividade		LOD	LOQ
	Área	Altura		
3-metil-benzenamina	9,0	10,6	1,06	3,21
4-etil-benzenamina	2,7	5,7	0,30	0,90
Quinolina	6,4	7,7	0,35	1,07
Isoquinolina	6,5	8,7	0,25	1,50
Indol	2,6	2,9	0,56	1,69
7-metil-indol	3,0	2,7	1,50	3,97
4-metil-quinolina	5,5	5,7	0,11	0,30
2,3-dimetil-indol	6,0	5,9	0,27	0,82
Benzo[h]quinolina	7,0	7,3	1,12	3,40
Acridina	3,8	3,4	0,46	1,50
Carbazol	7,4	7,4	0,98	2,95

Os dados de repetitividade para as áreas dos picos dos onze compostos apresentaram valores de CV entre 2,6 e 9,0%. Para as alturas dos picos, os valores situaram-se entre 2,7 e 10,6%. Os tempos de retenção na ¹D não sofreram variação, enquanto que na ²D o CV ficou entre 1,0 e 1,9%.

Tendo em vista que os valores obtidos para repetitividade situaram-se abaixo de 20%,¹⁴⁶ o método cromatográfico proposto para a determinação dos onze compostos pode ser considerado preciso.

Os LOD instrumentais variaram de 0,11 a 1,91 µg mL⁻¹ e os LOQ de 0,30 a 3,97 µg mL⁻¹. Devido à ausência de trabalhos publicados utilizando-se a GC×GC/TOFMS para quantificação desses compostos, não é possível realizar uma comparação dos valores obtidos. No entanto, trabalhos realizados com a utilização de detectores seletivos/específicos, tais como NPD e NCD, são relatados. A **Tabela XII** relaciona LOD e LOQ obtidos com esses detectores.

Tabela XII. Limites de detecção e quantificação obtidos com detectores seletivos e específicos encontrados na literatura.

Analito	Quinolina	Isoquinolina	Indol	Benzo[h]quinolina	Carbazol	Acridina	Detector	REF.
LOD	1,19	1,06	1,86	0,16	2,99	-----	NPD	23
LOQ (pg)	3,58	3,17	5,58	0,49	8,99			
LOD	0,003	-----	0,004	-----	0,007	0,010	NCD	100
LOQ (ppm)	0,010		0,010		0,012	0,020		

Os limites de detecção e quantificação obtidos com uso de detectores como NCD e NPD, são bastante inferiores aos alcançados com TOFMS. Não se pode fazer uma comparação direta, pois as técnicas possuem mecanismos de detecção distintos. No entanto, apesar dos valores encontrados para a GC×GC/TOFMS não serem tão baixos, a técnica apresenta várias vantagens que já foram discutidas nesse trabalho. Os espectro de massas dos compostos nitrogenados são bastante característicos, o que facilita grandemente a identificação tentativa dos mesmos. Além disso, o efeito telhado proporcionado pela GC×GC, aliado ao uso de padrões analíticos e espectrometria de massas/deconvolução permite a identificação de um número bem maior de compostos e com grande confiabilidade. Os detectores

seletivos/específicos conferem maior sensibilidade à determinação dos compostos nitrogenados, porém a identificação dos analitos torna-se muitas vezes duvidosa, caso não haja presença de padrões analíticos para confirmação dos mesmos. A quantificação realizada através da distribuição dos compostos nitrogenados, em uma determinada região do espaço de separação (de acordo com efeito telhado), pode levar a um resultado superestimado, caso algum interferente elua na mesma região de interesse.

A depender do objetivo do trabalho, pode-se utilizar uma ou outra técnica, pois ambas possuem vantagens e desvantagens. No entanto, estudos visando especificação desses compostos devem ser conduzidos através de espectrometria de massas.

4.6.2. Concentração dos Analitos no Alcatrão

Na **Tabela XIII** estão apresentados os dados referentes à concentração dos compostos nitrogenados detectados na amostra de alcatrão.

Tabela XIII. Concentração dos onze analitos, em mg kg^{-1} , detectados na amostra de alcatrão.

Analito	Concentração (%CV) mg kg^{-1}	Analito	Concentração (%CV) mg kg^{-1}
3-metil-benzenamina	1,03 ($\pm 17,04$)	4-metil-quinolina	2,59 ($\pm 8,64$)
4-etil-benzenamina	0,34 ($\pm 27,05$)	2,3-dimetil-indol	1,28 ($\pm 2,22$)
Quinolina	8,68 ($\pm 5,08$)	Benzo[h]quinolina	1,39 ($\pm 11,38$)
Isoquinolina	1,89 ($\pm 10,63$)	Acridina	1,08 ($\pm 23,56$)
Indol	3,28 ($\pm 5,01$)	Carbazol	7,20 ($\pm 5,54$)
7-metil-indol	1,06 ($\pm 4,82$)		

Os compostos de maior concentração na amostra de alcatrão foram quinolina (B) ($8,68 \text{ mg kg}^{-1}$) e carbazol (N) ($7,20 \text{ mg kg}^{-1}$), seguidos por indol (N) ($3,28 \text{ mg kg}^{-1}$) e 4-metil-quinolina (B) ($2,59 \text{ mg kg}^{-1}$).

De acordo com Roger Wood,¹⁴⁷ o coeficiente de variação está relacionado com o nível de concentração do analito na amostra e independe da matriz/analito. Pode ser definido pela **Equação 9**:

$$CV(\%) = 2^{(1-0,5\log C)}$$

Equação 9

Onde C é a concentração

Desta forma, substituindo-se diferentes níveis de concentração nessa equação, obtém-se os valores de CV apresentados na **Tabela XIV**.

A determinação da concentração de alguns compostos como 3-metil-benzenamina, 4-etil-benzenamina e acridina revelou um alto coeficiente de variação, quando comparado aos demais compostos. O CV (%) obtido para os outros analitos enquadram-se perfeitamente nos valores aceitáveis descritos na **Tabela XIV**.

Possivelmente, o processamento dos dados gerados na análise desses compostos sofra influência negativa quando da integração de compostos em baixa concentração.

Tabela XIV. Coeficientes de variação em função do nível de concentração do analito, de acordo com Roger Wood.¹⁴⁷

Concentração do analito (%)	CV %
1 (100%)	2
10^{-1}	2,8
10^{-2} (1%)	4
10^{-3}	5,6
10^{-4}	8
10^{-5}	11
10^{-6} (ppm)	16
10^{-7}	23
10^{-8}	32
10^{-9} (ppb)	45

4.7. ANÁLISE DO ALCATRÃO POR GC×GC/qMS

As análises por GC×GC/qMS foram realizadas com o mesmo conjunto de colunas que proporcionou melhores resultados analíticos no GC×GC/TOFMS (conjunto n° 2). Os primeiros testes foram realizados com a mesma programação de temperatura do forno primário utilizada na GC×GC/TOFMS (taxa de aquecimento do forno de 4 °C min⁻¹ - de acordo com a **Tabela IV**). Cabe destacar que a técnica de GC×GC/qMS não dispõe de um forno secundário.

Estas análises foram realizadas com a finalidade de verificar a performance dos dois detectores (qMS e TOFMS) para uma mesma amostra, uma vez que a taxa de aquisição dos dois é bastante diferente, a amostra é bastante complexa, os constituintes estão em nível de traços e a análise foi feita sem pré-concentração. Não há registro na literatura quanto ao desempenho do sistema qMS em situações semelhantes.

4.7.1. Avaliação da Influência do Período de Modulação na Separação Cromatográfica

O período de modulação (P_M) influencia de forma significativa a separação na segunda dimensão.⁶⁸ Portanto, uma otimização desse parâmetro deve ser realizada a fim de se obter uma condição ótima de distribuição dos compostos no espaço de separação, sensibilidade e formato de pico. Durante os experimentos foram mantidos 20% do período de modulação no parâmetro "duração do jato quente".

A **Figura 42** apresenta o diagrama de cores obtido para a amostra de alcatrão com utilização do P_M de 3 s (**A**), 4 s (**B**), 6 s (**C**) e 6 s (**D**), mas com taxa de aquecimento do forno de 2 °C min⁻¹.

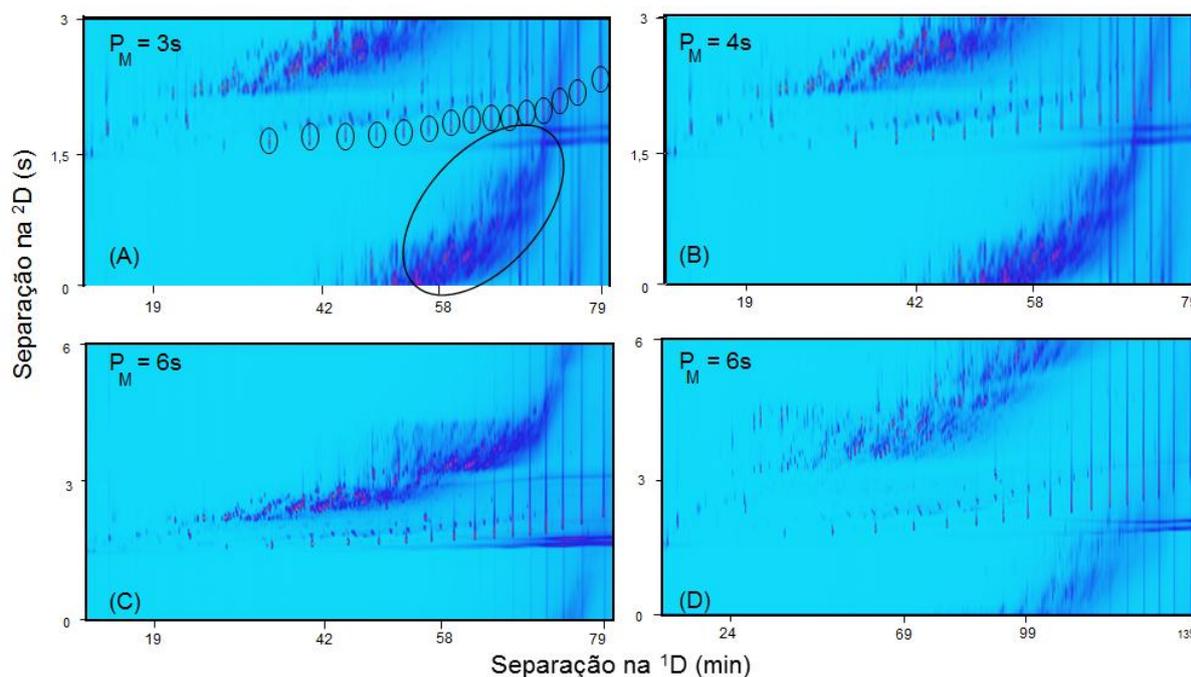


Figura 42. Diagrama de cores da amostra de alcatrão obtido por GC×GC/qMS com P_M de (A) 3 s, (B) 4 s, (C) 6 s e (D) 6 s, com taxa de aquecimento do forno de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A duração do janto quente foi de 20% do P_M .

A utilização de um P_M de 3 s resultou na eluição fora de ciclo de vários compostos, o que pode ser observado na **Figura 42 (A)**, especificamente na região circulada, entre os 2t_R de 0 e 2 s. A eluição fora de ciclo ou *wrap-around* pode ser um problema quando esse fenômeno leva à co-eluições com analitos que eluem no ciclo seguinte de modulação. Picos fora de ciclo tendem a ter suas bases mais alargadas e, com isso, há perda de detectabilidade e resolução. Outro fator importante que deve ser considerado é que esse tipo de eluição pode dificultar a interpretação em relação à estruturação espacial do cromatograma. Quando há eluição fora de ciclo na região vazia do espaço de separação, logo abaixo do tempo morto do diagrama (*dead time*), não ocorrerá perturbação da estruturação do cromatograma bidimensional.¹⁴⁸ Os pequenos círculos indicam compostos provenientes de contaminação por compostos derivados do siloxano. Portanto, a utilização de um P_M de 3 s não proporcionou separação satisfatória no espaço bidimensional. A utilização de um P_M de 4 s (**Figura 42 (B)**) também resultou na eluição fora de ciclo de vários compostos. É possível observar que há uma diminuição na resolução cromatográfica, pois os compostos estão menos separados na segunda dimensão. Por conseguinte, o período de modulação de 4 s não foi considerado satisfatório para análise do alcatrão. Na **Figura 42 (C)** observa-se que

ocorreu uma diminuição na região de eluição fora de ciclo e, também, menor distribuição dos compostos no espaço bidimensional. Devido à mínima distribuição dos analitos na primeira e segunda dimensão, o P_M de 6s com taxa de aquecimento do forno de 4 °C min⁻¹ foi considerado insatisfatório.

As análises discutidas acima foram realizadas com uma taxa de aquecimento do forno de 4° C min⁻¹. Contudo, a separação na ¹D não foi satisfatória e, com isso, uma taxa de 2 °C min⁻¹ foi utilizada nos experimentos posteriores. A coluna da segunda dimensão encontra-se no mesmo forno da coluna da primeira dimensão, visto que o equipamento não dispõe de um segundo forno. Portanto, a separação obtida na ²D é bastante influenciada pela taxa de aquecimento do forno. A **Figura 42 (D)** apresenta a análise do alcatrão utilizando-se um P_M de 6s com taxa de aquecimento do forno de 2 °C min⁻¹, onde é possível observar claramente o ganho de separação obtido na ¹D com a utilização dessa programação de temperatura. Além disso, a separação dos compostos na ²D foi melhorada. Pode-se observar claramente a existência do efeito telhado na separação dos compostos, o que auxilia grandemente na identificação dos analitos presentes na amostra. Portanto, um P_M de 6s foi considerado satisfatório para o estudo dos compostos nitrogenados no alcatrão de carvão.

4.7.2. Avaliação da Influência da Duração do Jato Quente na Separação Cromatográfica

A duração do jato quente é um parâmetro importante na GC×GC, pois pode influenciar no formato e intensidade dos picos cromatográficos,⁷⁹ pois tem a função de remover a amostra que foi acumulada pelo jato frio no tubo do modulador. Valores altos de duração desse jato favorecem a eluição de compostos mais pesados, enquanto que pequenos valores favorecem o aprisionamento de compostos mais voláteis, visto que a duração do jato frio será consideravelmente elevada quando comparada ao jato quente. Quando a banda cromatográfica coletada no modulador é larga, uma quantidade maior de ruído de fundo (*background*) proveniente da primeira coluna também é coletado, podendo levar a uma diminuição da sensibilidade. Contudo, o ruído cromatográfico pode ser separado dos analitos na ²D, pois seu sinal não possui retenção significativa e elui

na região de tempo morto no diagrama.⁶⁶ Para que o efluente aprisionado no modulador seja rapidamente e eficientemente lançado para a ²D, o jato quente deve ser utilizado em uma temperatura na qual os compostos retidos apresentem um fator de retenção (K) de zero naquela região da coluna, no *loop* do modulador. Contudo, não somente a temperatura do jato é importante, mas também sua duração.¹⁴⁹ A duração do jato quente deve ser curta o suficiente para evitar perda no *loop*, mas suficientemente longa para reduzir os valores de K.¹⁵⁰

A **Figura 43** mostra a influência da duração do jato quente na separação cromatográfica. Para avaliação desse parâmetro foi utilizada solução padrão contendo alguns dos padrões analíticos, e não amostra de alcatrão, objetivando a minimização do tempo de análise. Foram utilizados 11 padrões de compostos nitrogenados, porém percebe-se a presença de um número maior de picos no diagrama devido à contaminação do padrão com silanóis.

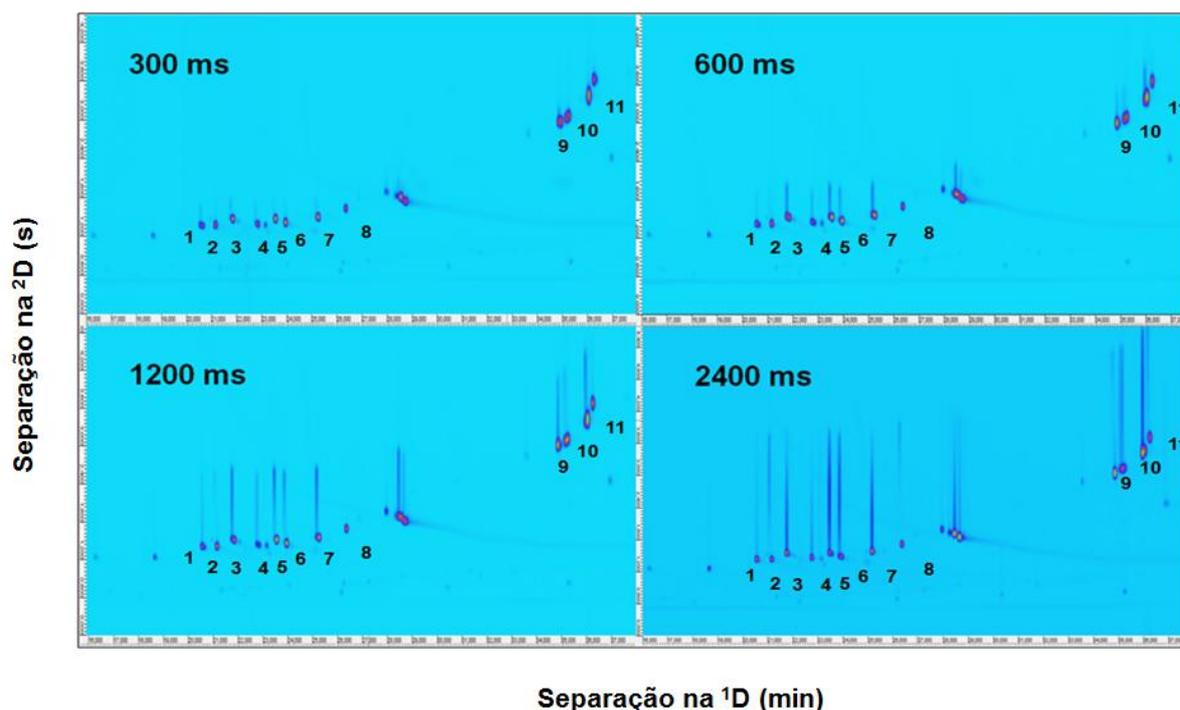


Figura 43. Influência da duração do jato quente na separação dos compostos (1) 3-metil-benzenamina, (2) 7-etil-benzenamina, (3) quinolina, (4) isoquinolina, (5) indol, (6) 7-metil-indol, (7) 4-metil-quinolina, (8) 2,3-dimetilindol, (9) acridina, (10) Benzo[f]quinolina e (11) carbazol por GC×GC/qMS com a utilização de um P_M de 6 s.

Nesta Figura é possível observar facilmente a influência da duração do jato quente no formato dos picos. Um valor de 300 ms de duração de jato quente favoreceu a liberação das bandas cromatográficas aprisionadas pelo jato frio no tubo

do modulador e, com isso, os compostos analisados puderam ser separados com menor formação de cauda na segunda dimensão. Valores mais altos de duração do jato quente favoreceram de forma muito significativa o aumento de cauda na 2D . Quanto maior a duração do jato quente, menor é o tempo de contato do jato frio com o tubo do modulador e, com isso, menor é o efeito de aprisionamento da banda cromatográfica, fato este que favoreceria a formação de picos estreitos e intensos. Outros autores têm utilizado valores similares de duração de jato quente para determinação de diferentes analitos em variadas amostras.^{101,151-153} Neste contexto, poucos artigos científicos reportam a otimização desse parâmetro na análise cromatográfica.^{131,154}

4.7.3. Tratamento dos Dados Gerados na Análise por GC×GC/qMS

A **Figura 44** apresenta o diagrama de cores em 3D para a amostra de alcatrão obtido por GC×GC/qMS.

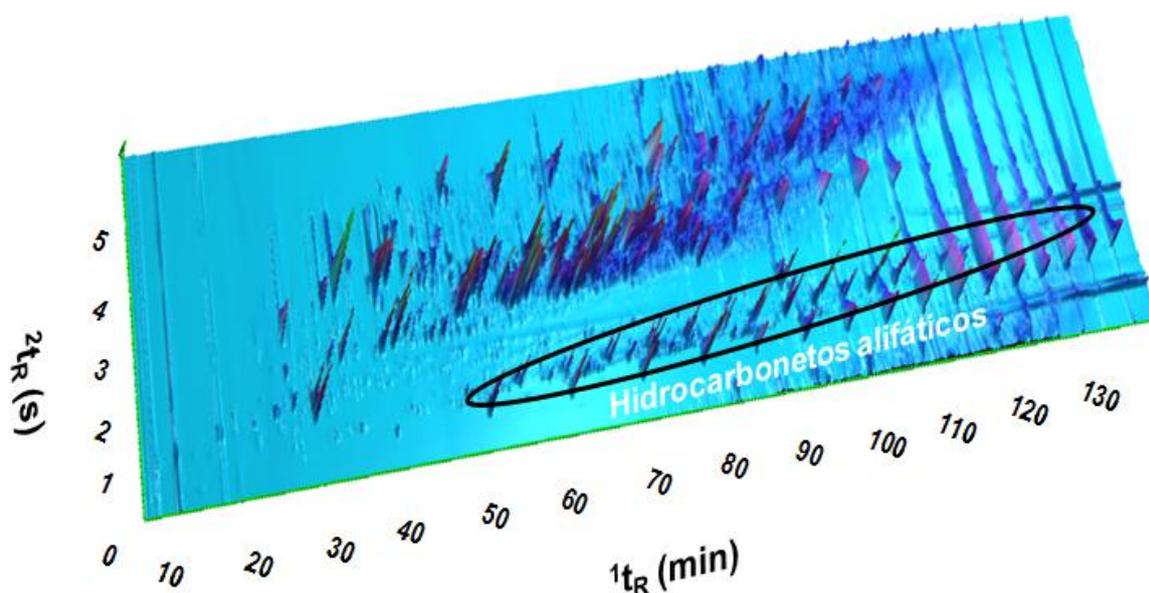


Figura 44. Diagrama tridimensional da amostra de alcatrão obtido por GC×GC/qMS.

O diagrama 3D permite uma melhor visualização da distribuição dos compostos no espaço de separação e da intensidade de sinal de cada pico. Os compostos eluem preferencialmente após um 2t_R de 1 s, apesar de que vários outros

eluem fora de ciclo na região de tempo morto, como já discutido anteriormente. A coloração azul-celeste representa o mínimo de intensidade de sinal (linha de base), sendo que o máximo de intensidade é representado pela coloração vermelha. Na figura encontra-se em destaque a região de eluição dos hidrocarbonetos alifáticos (saturados e insaturados) que coeluem na primeira dimensão com outros constituintes da matriz, incluindo-se os compostos nitrogenados de interesse nesse trabalho. A eluição dos hidrocarbonetos alifáticos se dá na região inferior do espaço de separação, possibilitando uma completa separação cromatográfica com outros analitos. Essa separação somente é possibilitada em função da alta capacidade de pico da técnica. A análise por GC×GC/qMS com P_M de 6 s e duração de jato quente de 300 ms proporcionou a identificação tentativa de 56 compostos e a confirmação de 10 compostos nitrogenados aromáticos, através de injeção de padrões analíticos.

Na **Tabela XV** estão representados os compostos tentativamente identificados, bem como seus tempos de retenção, fórmula molecular, similaridade com o espectro de massas da biblioteca e o reverso. Todos os compostos detectados apresentaram similaridade espectral com a biblioteca de massas de no mínimo 600. Foram tentativamente identificadas 11 classes de compostos a saber: piridinas, com subclasses que possuem substituintes C_0 , C_2 , C_3 , C_4 e fenil; benzenaminas - C_1 e C_2 ; quinolinas - C_0 , C_1 e C_2 ; indóis - C_0 , C_1 e C_2 ; naftil nitrilas; indeno piridinas - C_1 ; benzoquinolinas - C_0 e C_3 ; carbazóis - C_0 , C_1 , C_2 e C_3 ; benzocarbazóis - C_0 e indeno quinolina - C_0 .

A **Figura 45** representa o diagrama de ápices dos compostos nitrogenados na amostra de alcatrão. Através deste diagrama de ápices pode-se observar o perfil de distribuição dos compostos nitrogenados no espaço de separação.

Tabela XV. Compostos nitrogenados aromáticos tentativamente identificados por GC×GC/qMS.

Pico	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Fórmula	Similaridade	Reverso
1	12,8	1,5	Piridina*	C ₅ H ₅ N	895	915
2	23,8	2,19	Dimetil - piridina	C ₇ H ₉ N	609	928
3	27,8	1,86	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	689	893
4	27,8	2,07	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	679	867
5	28,8	2,55	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	636	889
6	28,9	1,92	Trimetil - piridina	C ₈ H ₁₁ N	671	918
7	33,6	1,68	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	749	907
8	33,6	2,43	<i>p</i> -Aminotoluene= <i>p</i> -toluidina	C ₇ H ₉ N	666	921
9	33,7	2,37	Metil - benzenamina	C ₇ H ₉ N	684	925
10	34	2,43	3 - metil - benzenamina (m - toluidina)*	C ₇ H ₉ N	846	947
11	34,7	1,89	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	664	892
12	35,3	2,34	Etil - dimetil - piridina	C ₉ H ₁₃ N	600	829
13	35,9	2,34	Metil - benzonitrila	C ₈ H ₇ N	638	906
14	40,5	2,37	Dimetil - benzenamina	C ₈ H ₁₁ N	644	823
15	41,1	2,4	Dimetil - benzenamina	C ₈ H ₁₁ N	661	887
16	45,4	2,94	Quinolina*	C ₉ H ₇ N	939	941
17	45,5	2,37	Dimetil - benzonitrila	C ₉ H ₉ N	632	924
18	49,3	3,21	Indol*	C ₈ H ₇ N	903	908
19	50,2	2,67	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	769	897
20	50,7	2,7	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	867	918
21	52,3	2,85	Metil - isoquinolina	C ₁₀ H ₉ N	791	901
22	54	3,18	7 - metil - indol*	C ₉ H ₉ N	893	903
23	54,3	2,97	Metil - quinolina	C ₁₀ H ₉ N	817	861
24	54,7	3,0	4 - metil - quinolina*	C ₁₀ H ₉ N	872	892
25	55,3	3,15	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	900	916
26	55,6	3,15	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	802	866
27	55,7	3,24	Metil - indol	C ₉ H ₉ N	851	907
28	57,4	2,64	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	899	930
29	58,7	2,79	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	858	933
30	59,5	3,06	Fenil - piridina	C ₁₁ H ₉ N	761	879
31	59,9	3,06	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	782	850
32	60,1	3,12	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	774	880
33	61,3	3,0	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	751	929
34	61,3	3,15	Dimetil - indol	C ₁₀ H ₁₁ N	804	874
35	61,6	2,85	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	815	876
36	61,7	3,09	2,3 - dimetil - indol*	C ₁₀ H ₁₁ N	677	853
37	61,8	3,36	Naftil - nitrila	C ₁₁ H ₇ N	855	900
38	61,8	2,94	Dimetil - quinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	707	863
39	77,2	3,63	Metil - indenopiridina	C ₁₃ H ₁₁ N	607	824
40	78,5	3,93	Acridina*	C ₁₃ H ₉ N	732	905
41	79,7	4,08	Benzo[f]quinolina / fenantridina*	C ₁₃ H ₉ N	734	787
42	80,4	4,32	Carbazol*	C ₁₂ H ₉ N	913	930
43	84,1	3,93	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	856	956
44	84,2	5,73	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	746	909
45	85,6	4,14	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	917	921
46	85,8	4,11	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	899	951
47	86,5	4,38	Metil - carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	837	883
48	89	3,81	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	694	874
49	89,1	5,1	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	762	899

50	89,4	4,9	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	696	881
51	90,5	0,1	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	701	852
52	90,8	0,0	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	721	862
53	91	4,17	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	822	872
54	91	5,85	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	638	816
55	91,4	4,2	Dimetil - carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	833	915
56	91,9	3,42	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	659	806
57	92,8	3,39	Trimetil - benzoquinolina	C ₁₆ H ₁₅ N	674	785
58	95,7	0,1	Trimetil - carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	709	858
59	97,7	4,62	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	657	793
60	107,3	0,69	Indeno - quinolina	C ₁₆ H ₁₁ N	764	945
61	109,3	5,91	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	780	873
62	109,9	0,21	Benzocarbazol	C ₁₆ H ₁₁ N	838	890
63	113,4	5,91	Difenil - piridina	C ₁₇ H ₁₃ N	672	785
64	113,4	1,74	Difenil - piridina	C ₁₇ H ₁₃ N	628	777
65	113,7	5,94	Difenil - piridina	C ₁₇ H ₁₃ N	645	827
66	114,1	0,0	Difenil - piridina	C ₁₇ H ₁₃ N	736	808

*Compostos identificados através de injeção com padrões analíticos.

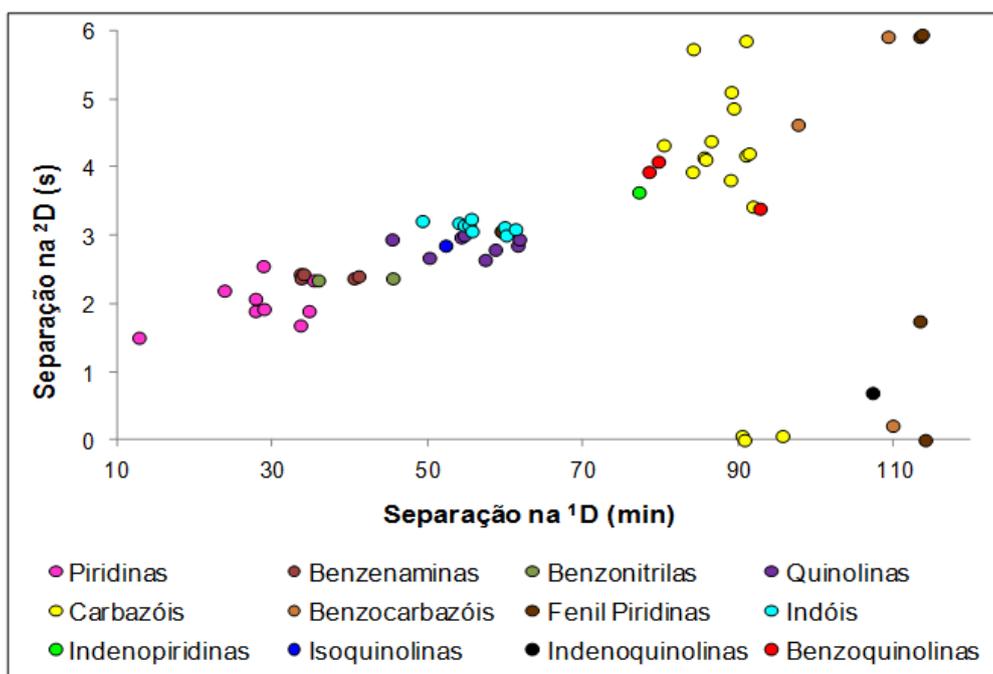


Figura 45. Diagrama de ápicos dos compostos nitrogenados identificados tentativamente na amostra de alcatrão analisada por GCxGC/qMS.

Percebe-se na **Figura 45** que há uma certa estruturação espacial na distribuição dos compostos no diagrama bidimensional (distribuição por classes). Contudo, essa estruturação não é tão evidente como a observada na GCxGC/TOFMS, pois para algumas subclasses químicas, não foram detectados alguns compostos alquil substituídos dentro de uma série homóloga, fazendo com que o efeito telhado não ficasse tão pronunciado.

Uma representação da distribuição do número de compostos detectados entre as diferentes classes químicas é mostrada na **Figura 46**.

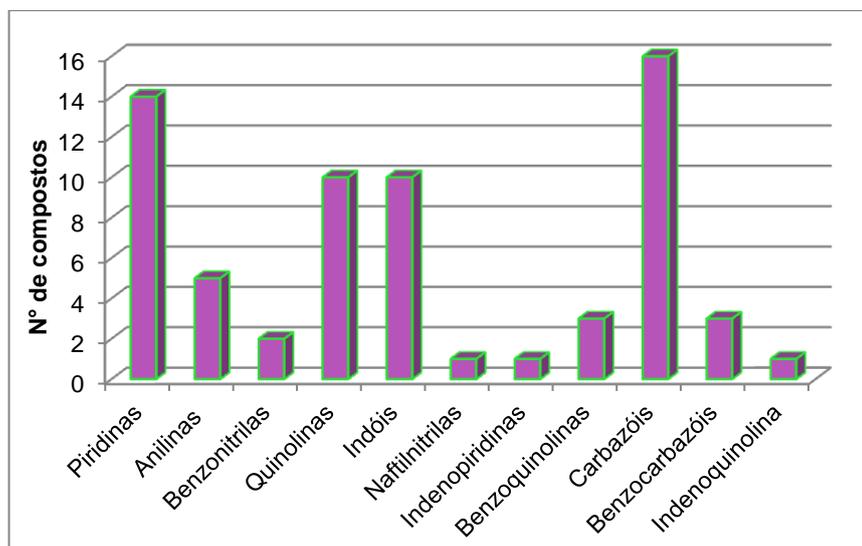


Figura 46. Distribuição do número de compostos nitrogenados detectados entre as diferentes classes químicas.

Observa-se na figura acima que foi detectado um maior número de compostos da classe dos carbazóis, seguido das piridinas, quinolinas e indóis. Dentre as piridinas, 14 compostos foram detectados, sendo 1 composto C₂ alquil substituído, 4 C₃ alquil substituído, 3 C₄ alquil substituído, 1 fenil substituído e 4 difenil substituído. A piridina foi confirmada através de injeção de padrão analítico.

Na classe das benzenaminas (anilinas) foram tentativamente identificados 5 compostos, sendo 3 C₁ alquil substituídos e 2 C₂ alquil substituídos. O composto 3 - metil - benzenamina teve sua identidade confirmada através de injeção de solução padrão. Em relação às benzonitrilas, apenas 2 compostos foram detectados, sendo 1 C₁ alquil substituído e 1 C₂ alquil substituído.

A **Figura 47** apresenta o diagrama de íon extraído para o indol e seus derivados alquil substituídos. Para essa classe de compostos foram detectados apenas 10 picos, dentre eles o indol, bem como 4 compostos C₁ alquil substituídos e 5 C₂ alquil substituídos. Dentre esses, 3 compostos foram identificados com auxílio de injeção de padrão analítico: indol, 7 - metil - indol e 2,3 - dimetil - indol.

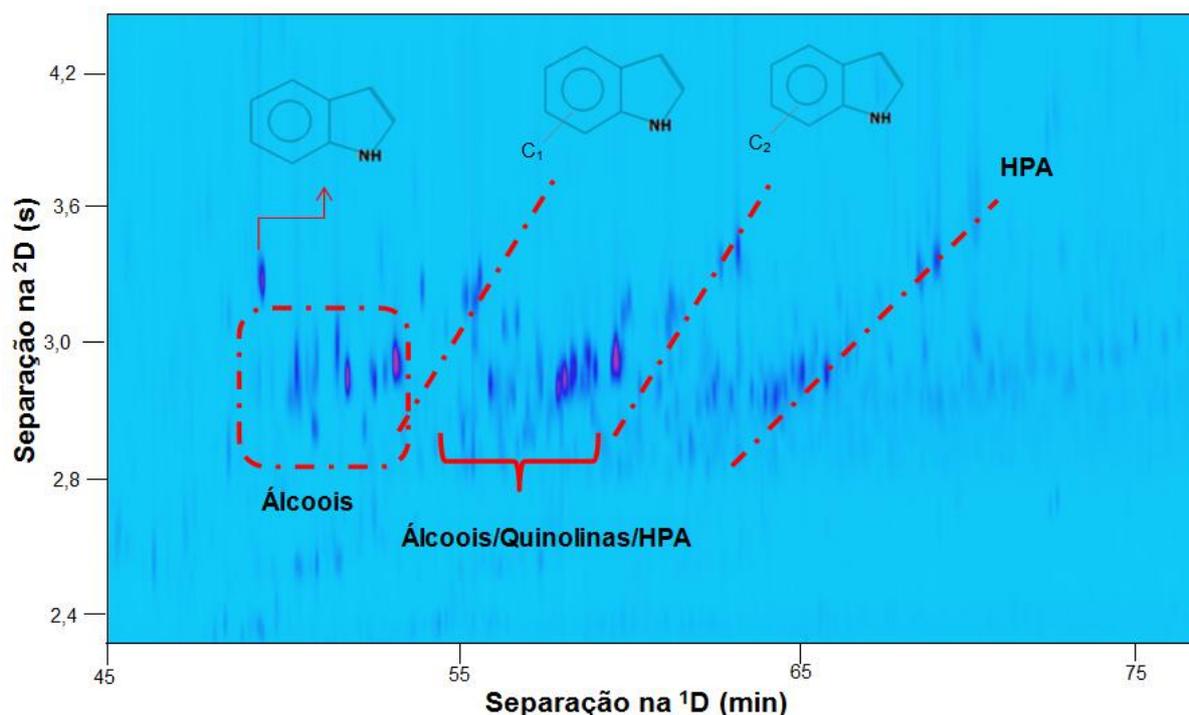


Figura 47. Diagrama de íon extraído (m/z 117, 131, 145) com ênfase na região de eluição do indol e seus derivados C₁ e C₂ alquil substituídos.

No diagrama de cores é possível observar que os indóis eluem na mesma região espacial de compostos oxigenados, quinolininas e hidrocarbonetos aromáticos. As regiões marcadas com linha seccionada indicam que os compostos agrupam-se de acordo com o número de carbonos na molécula. Fica evidente para essa classe de compostos que um processo de pré-fracionamento da amostra favoreceria a detectabilidade de um número maior de analitos. Além disso, a ausência do processo de deconvolução automático na técnica tornou-a menos eficiente para a detecção dos indóis.

A **Figura 48** apresenta o diagrama de íon extraído para os compostos quinolínicos e a **Figura 49** apresenta a mesma situação para a eluição do carbazol e de seus derivados.

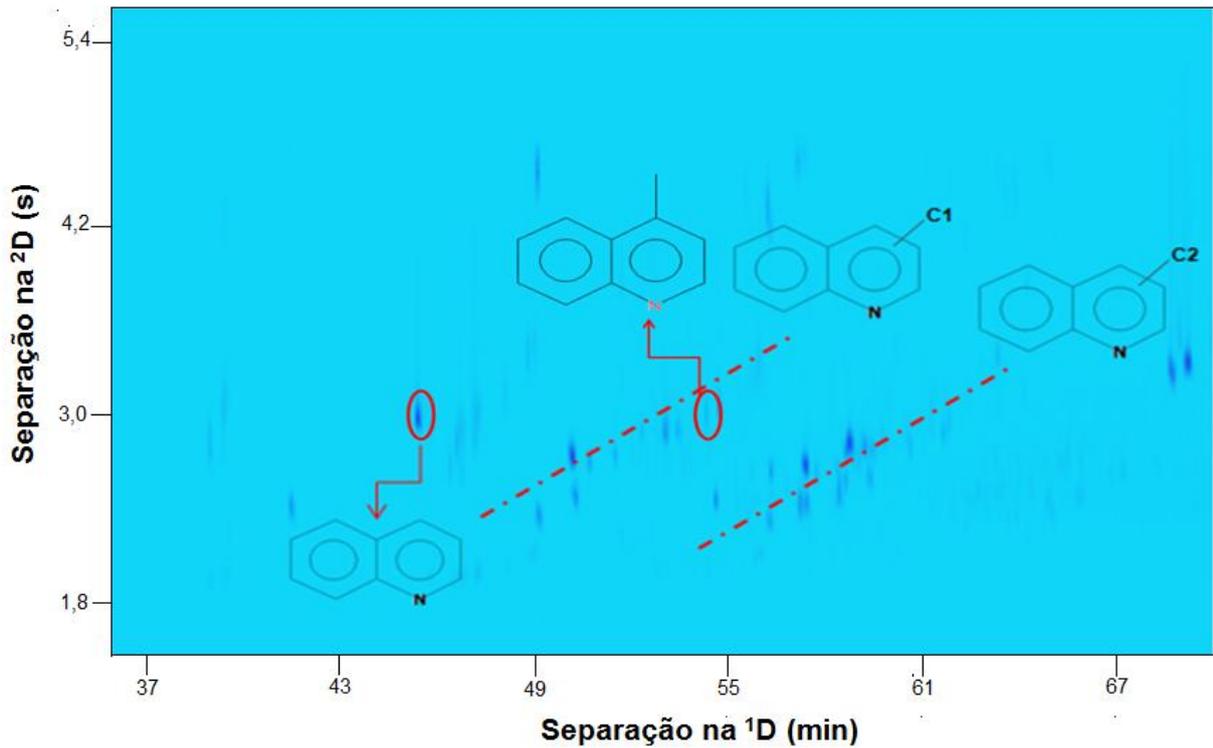


Figura 48. Diagrama de íon extraído (m/z 129, 143, 157) com ênfase na região de eluição da quinolina e seus derivados C_1 e C_2 alquil substituídos.

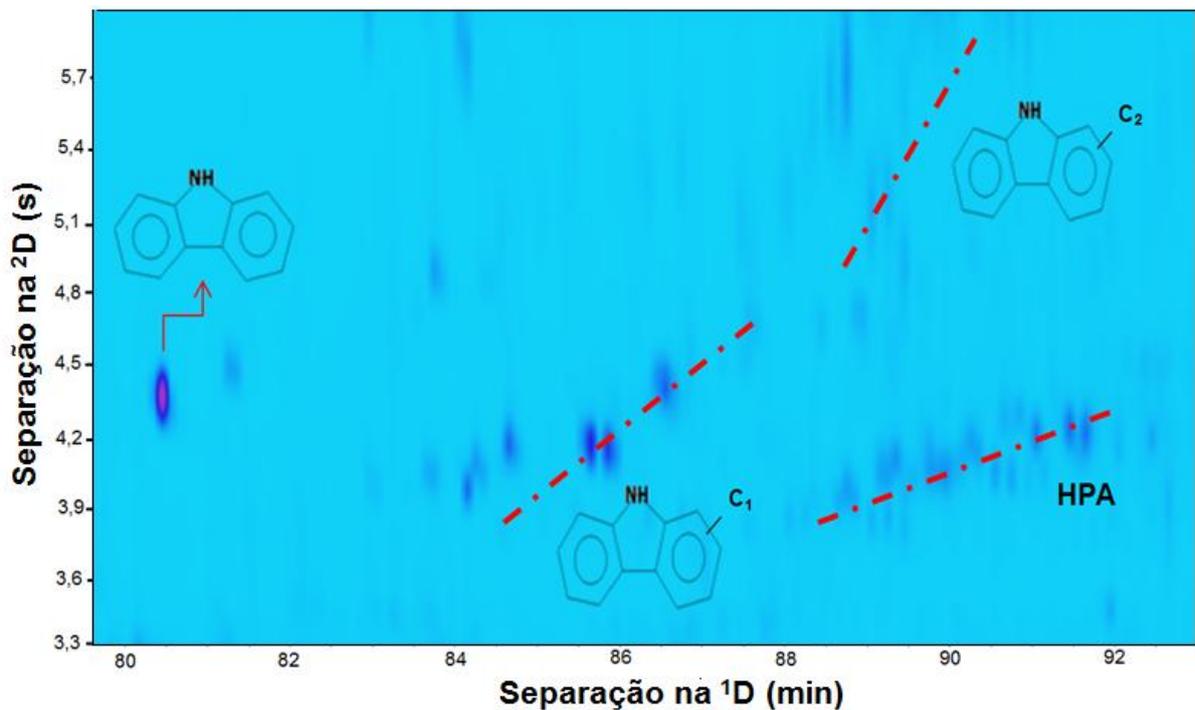


Figura 49. Diagrama de íon extraído (m/z 167, 181, 195) com ênfase na região de eluição do carbazol e seus derivados C_1 e C_2 alquil substituídos.

Na classe das quinolinas foram detectados um total de 14 compostos, sendo 5 C₁ alquil substituídos, 4 C₂ alquil substituídos, 3 benzoquinolinas e 1 indeno - quinolina. Os compostos quinolina e 4 - metil - quinolina, com estruturas em evidência na figura, tiveram suas identidades confirmadas através de injeção de padrão analítico. A presença do efeito telhado na separação desses compostos facilitou a identificação dos mesmos.

Foram tentativamente identificados, na amostra de alcatrão, um total de 19 compostos derivados do carbazol sendo que todos os 5 possíveis isômeros do metil-carbazol foram detectados. Para a subclasse dos C₂ alquil substituídos foram tentativamente identificados 8 compostos e para a subclasse dos C₃ alquil substituídos foram tentativamente identificados 2 compostos. Além disso, também foram tentativamente identificados 3 benzocarbazóis. O carbazol, com estrutura em destaque na **Figura 49**, foi identificado com auxílio de injeção de solução padrão.

O efeito telhado proporcionado pela separação cromatográfica entre as subclasses dos alquilcarbazóis não é tão notável quanto para a separação obtida por GC×GC/TOFMS. Contudo, conseguiu-se a separação entre o carbazol e o dibenzotiofeno que não foi alcançada com a primeira técnica. Pode-se visualizar também na **Figura 49** a região de eluição de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Geralmente, compostos pirrolíticos como os carbazóis estão menos sujeitos a co-eluições com hidrocarbonetos aromáticos na 1D-GC,⁴¹ fato este que também pode ser observado por GC×GC.

4.7.4 Avaliação da Separação entre Classes e Subclasses de Compostos Nitrogenados na Amostra de Alcatrão de Carvão Sem Pré-Fracionamento

A **Figura 50** mostra a distribuição espacial dos compostos nitrogenados de caráter básico e neutro, através de gráficos de dispersão.

Através desta Figura é possível observar que na análise do alcatrão por GC×GC/qMS os compostos piridínicos (B) eluíram na região 1, onde foram constatadas algumas co-eluições entre as subclasses. Percebe-se a eluição de um composto da subclasse das alquil-benzonitrilas na mesma região dos compostos piridínicos. Contudo, na região 2 nota-se a ocorrência de co-eluições entre as subclasses de mesmo caráter e entre compostos de caráter diferentes, evidenciando

que a separação não foi tão efetiva para os analitos que eluem nessa região. Na região 3 ocorre excelente separação entre os carbazóis (N) e benzoquinolinas (B). A separação proporcionada pela GC×GC/qMS pode ser considerada aceitável, apesar da inexistência de etapa de pré - fracionamento da amostra, visto que todos os compostos foram tentativamente identificados com boa similaridade espectral.

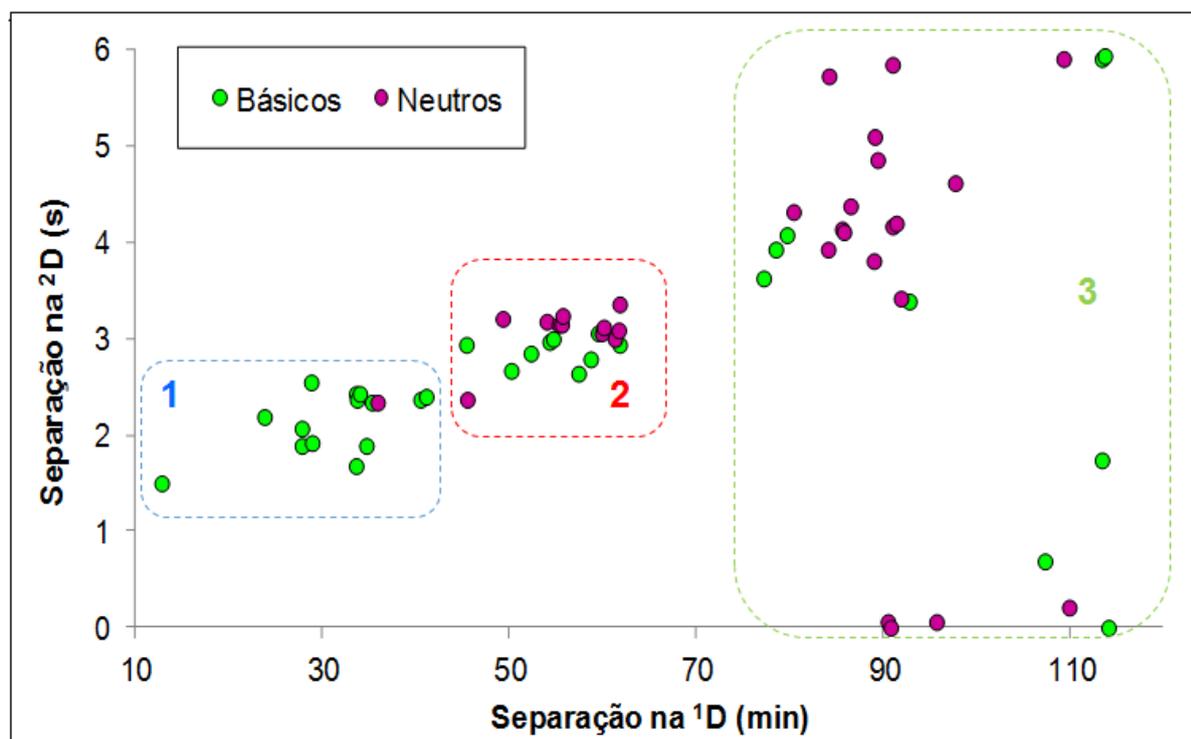


Figura 50. Diagrama de ápicos dos compostos nitrogenados básicos e neutros. Região 1 – piridina e derivados alquilados (B); região 2 – anilina e derivados alquilados (B), benzonitrila e derivados alquilados (N), indol e derivados alquilados (N), quinolina e derivados alquilados (B), naftil - nitrilas (N) e fenil – piridinas (B); região 3 – benzoquinolinas e derivados alquilados (B), carbazol e derivados alquilados (N), indenopiridinas (B), benzocarbazóis (N) e difenil - piridinas (B).

Na **Figura 51** pode-se observar a região de eluição das anilinas, benzonitrilas e piridinas (ampliação entre 31,4 a 36,6 min e 1,6 a 2,55 s). Os círculos com marcação (3) e (4) indicam os 3 isômeros da metil - anilina que foram detectados na amostra. A **Figura 52** exemplifica o ganho de separação obtido na GC×GC/qMS devido à separação na 2° D entre um composto fenólico e a quinolina.

É possível observar na **Figura 51** que houve separação na 2° D entre piridinas (2), fenóis (1) e anilinas (3 e 4). Como já discutido anteriormente, os compostos fenólicos tendem a eluir juntamente com compostos nitrogenados de caráter básico.¹³⁴ No entanto, a GC×GC/qMS permitiu a separação desses compostos na

amostra bruta de alcatrão. Além disso, piridinas e anilinas apresentam fragmentos de massas semelhantes, e caso fossem analisadas por GC/MS no modo SIM, a distinção entre esses compostos, na amostra não fracionada, seria bastante dificultada, ao menos que exista excelente separação cromatográfica.⁵⁹ A detecção de nitrilas também foi alcançada na GC×GC/qMS, o que é uma grande vantagem analítica, visto que são compostos difíceis de detectar por GC/MS.¹³⁴

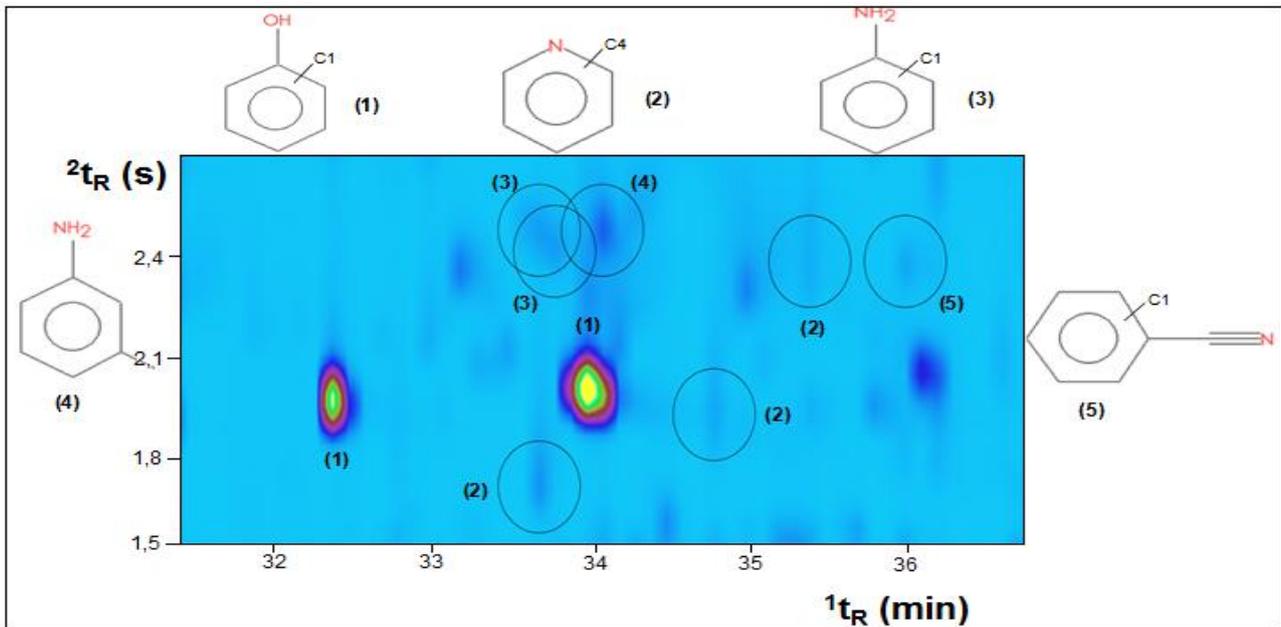


Figura 51. Diagrama de cores da região de eluição das piridinas, anilinas, benzonitrilas e fenóis.

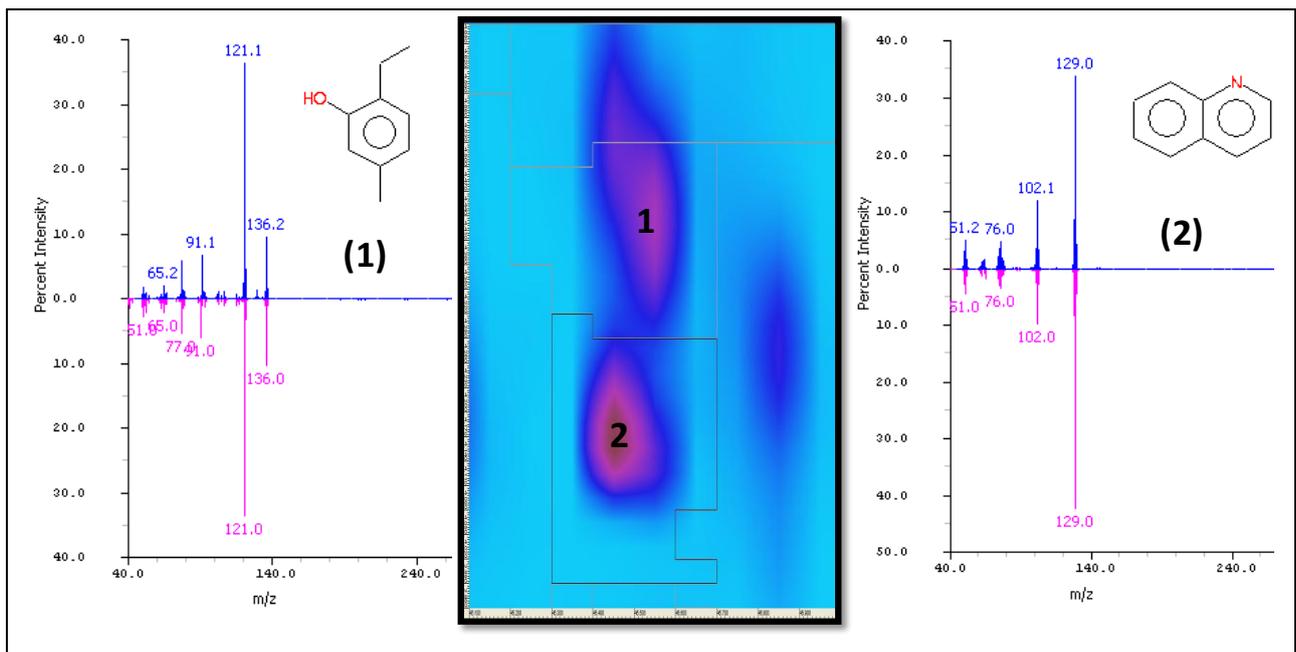


Figura 52. Separação obtida na ²D entre um C₃ alquil fenol (1) e quinolina (2).

Na **Figura 52** é possível observar a co-eluição na 1^{D} entre os compostos fenol C_3 alquil substituído e quinolina. Em azul destaca-se o espectro de massas dos dois compostos na amostra e em rosa o espectro da biblioteca de massas, onde se verifica a fragmentação distinta para as duas estruturas. Na amostra de alcatrão foi possível verificar a presença de vários analitos cujos 1^{t}_{R} são semelhantes e poderiam resultar em co-eluições na 1D-GC. Contudo, com o emprego da GC \times GC, o número de co-eluições diminuiu consideravelmente, visto que vários componentes são resolvidos na 2^{D} . Além do aumento de capacidade de pico alcançada pela GC \times GC, também se consegue aumento de sensibilidade devido às reconcentrações das bandas cromatográficas no modulador.

Na **Figura 53** tem-se um exemplo de deconvolução espectral obtida para os compostos indol e um fenol C_4 alquil substituído.

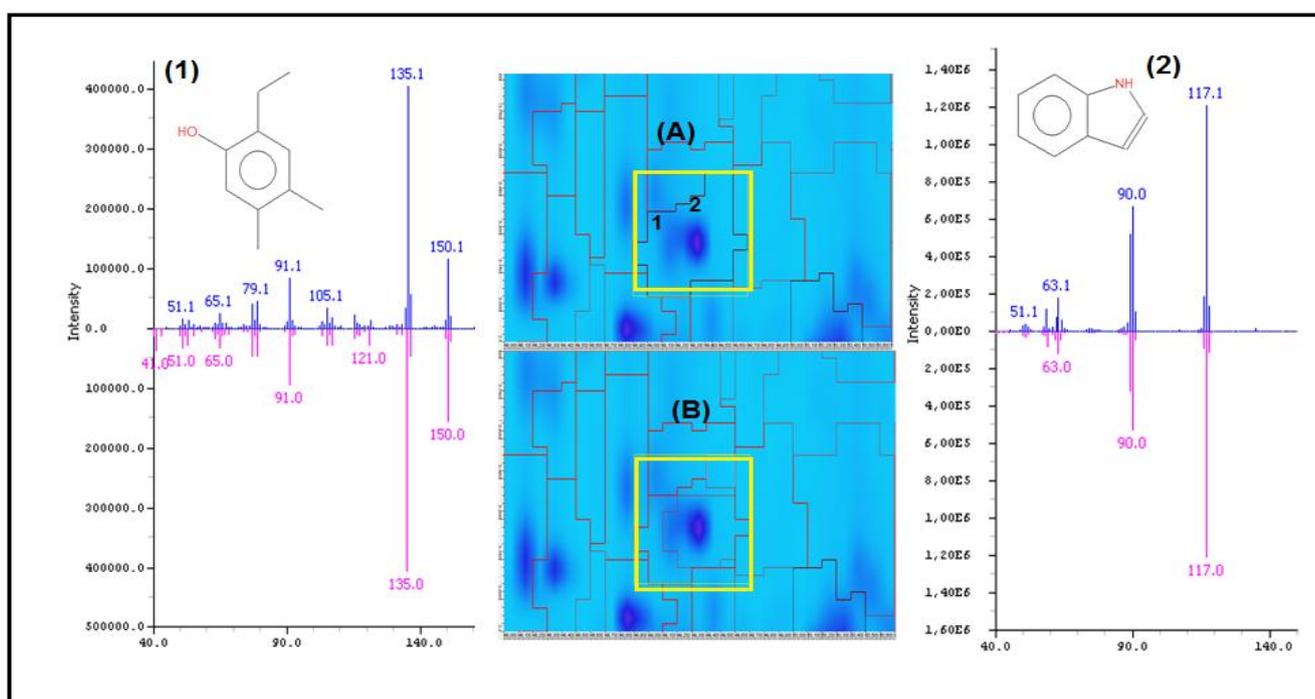


Figura 53. Deconvolução espectral obtida para a separação entre um fenol C_4 alquil substituído (1) e o indol (2).

Na **Figura 53 (A)** tem-se a marcação da *blob* (amarelo) onde o processo de integração considerou apenas um único analito. Contudo, percebe-se a existência de dois picos: 1 - composto fenólico e 2 - indol. Após o processo de deconvolução manual (**Figura 53 (B)**) obtém-se duas regiões distintas de integração e mais um composto é adicionado à tabela de picos. Os espectros de massas na figura revelam

a eficiência desse processo para a separação desses analitos, visto que a qualidade espectral é elevada. Em azul tem-se o espectro de massas dos dois compostos na amostra e em rosa o espectro da biblioteca de massas.

A separação obtida entre dois compostos quinolínicos C_1 e C_2 alquil substituídos pode ser observada na **Figura 54**.

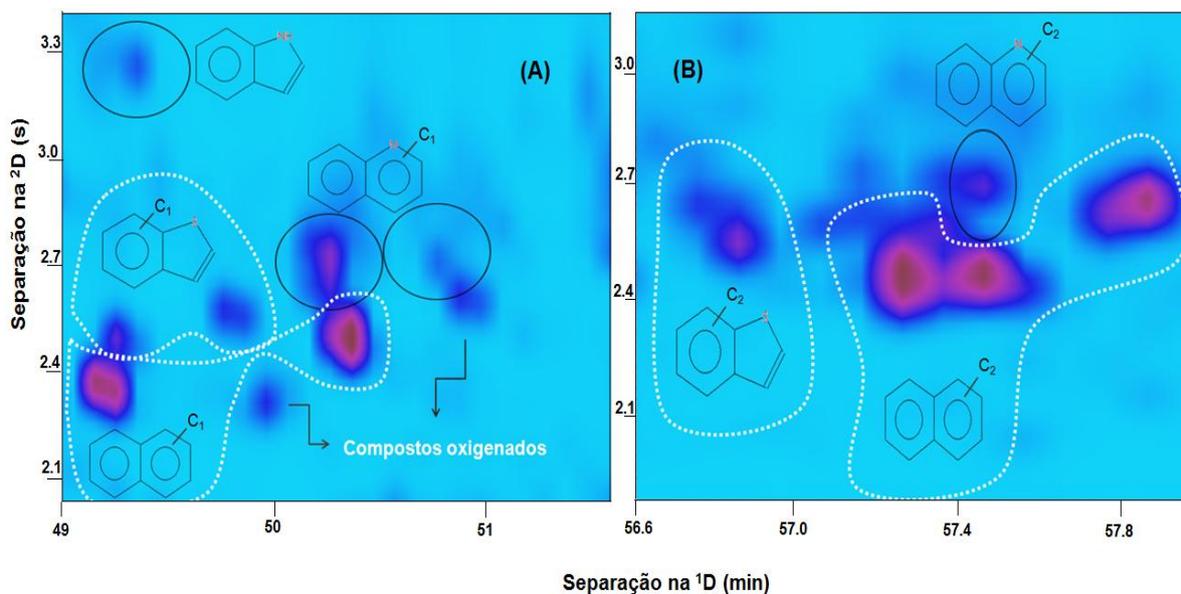


Figura 54. Separação obtida entre compostos quinolínicos C_1 e C_2 alquil substituídos e HPAs, compostos sulfurados e oxigenados.

Observa-se na **Figura 54 (A)** que o composto quinolínico C_1 alquil substituído encontra-se eluído na mesma região de compostos como metil-benzotiofenos, metil-naftalenos e compostos oxigenados. No entanto, os dois compostos nitrogenados representados por círculos foram separados e detectados com boa similaridade espectral, de 769 e 867. Além disso, observa-se o pico do indol, também representado por um círculo preto e com sua estrutura química em evidência.

Na **Figura 54 (B)** tem-se a separação entre um composto quinolínico C_2 alquil substituído e os correspondentes compostos benzotiofeno e naftaleno C_2 alquil substituídos. O composto quinolínico está representado pelo círculo preto e foi detectado com similaridade espectral de 899. Apesar da ausência de fracionamento da amostra, a separação obtida revela o potencial da GC \times GC/qMS para análise de compostos nitrogenados em alcatrão.

RESUMO DOS RESULTADOS

5. RESUMO DOS RESULTADOS

O processo de pirólise para obtenção do alcatrão de carvão foi realizado em quatro condições de temperatura: (1) $t_{amb} - 900^{\circ}C$; (2) $t_{amb} - 900^{\circ}C$ (10 min); (3) $t_{amb} - 700^{\circ}C$ e (4) $t_{amb} - 700^{\circ}C$ (10 min), que proporcionaram a detecção de 3, 5, 15 e 20 compostos nitrogenados, respectivamente. As análises cromatográficas do alcatrão bruto foram inicialmente realizadas através da GC×GC/TOFMS com o conjunto de colunas nº 1, com coluna DB-5 na ¹D (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e DB-17ms na ²D (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 μ m).

O alcatrão obtido através da condição 4 foi submetido à análise com o conjunto de colunas nº 2, com coluna OV-5 na ¹D (60 m x 0,25 mm x 0,10 μ m) e DB-17ms na ²D (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 μ m). A análise possibilitou a detecção de 69 compostos nitrogenados, sendo 11 desses identificados através de comparação de tempo de retenção e espectro de massas de padrão analítico: piridina, 3-metil-anilina, quinolina, isoquinolina, indol, 7-metil-indol, 4-metil-quinolina, 2,3-dimetil-indol, benzo[h]quinolina, acridina e carbazol. Além do ganho na detecção de isômeros, o conjunto nº 2 possibilitou a detecção de compostos benzoquinolínicos, indenopiridínicos e naftilnitrílicos. A diferença no número de compostos nitrogenados detectados nos conjuntos 1 e 2, de acordo com a classe química, pode ser observada na **Figura 23** (página 68). A **Tabela XVI** sumariza a diferença em relação à detecção de isômeros nos dois conjuntos de colunas.

Tabela XVI. Detecção de isômeros com o uso dos conjuntos de colunas 1 e 2.

Analitos	Conjunto 1	Conjunto 2
C ₃ piridina	2	6
C ₂ quinolina	3	6
C ₃ quinolina	0	4
C ₁ carbazol	1	3
C ₂ carbazol	0	4
C ₃ carbazol	0	2

Um número de 69 compostos detectados, com o conjunto de colunas nº 2, foi obtido com processamento de dados utilizando-se um número máximo de 1000 picos desconhecidos. O processamento dos dados com utilização de 10000 picos desconhecidos favoreceu a detecção de um número maior de compostos nitrogenados, sendo 100 tentativamente identificados e 12 identificados através de comparação de tempo de retenção e espectro de massas de padrão analítico: piridina, 3-metil-anilina, 4-etil-anilina, quinolina, isoquinolina, indol, 7-metil-indol, 4-metil-quinolina, 2,3-dimetil-indol, benzo[h]quinolina, acridina e carbazol. A comparação entre o número de compostos nitrogenados detectados com os dois modos de processamento pode ser observada na **Figura 25** (página 73).

O diagrama de ápices dos compostos nitrogenados de caráter neutro (N) e básico (B) (**Figura 34**, página 84) revelou que, apesar da análise do alcatrão ter sido realizada na ausência de pré-fracionamento da amostra, houve excelente separação cromatográfica entre esses compostos, devido à maior capacidade de pico da GC×GC, quando comparada à 1D-GC.

O método proposto por GC×GC/TOFMS revelou excelente relação linear, com coeficientes de correlação variando de 0,992 a 0,999, para concentrações de 0,3 a 20 µg mL⁻¹. A repetitividade (CV%) das áreas e alturas dos picos variaram de 2,6 a 9,0% e 2,7 a 10,6%, respectivamente. Os limites de detecção instrumentais variaram de 0,11 a 1,91 µg mL⁻¹ e os limites de quantificação situaram-se entre 0,30 e 3,97 µg mL⁻¹. Os compostos de maior concentração na amostra de alcatrão foram quinolina (8,68 mg kg⁻¹) e carbazol (7,20 mg kg⁻¹), seguidos por indol (3,28 mg kg⁻¹) e 4-metil-quinolina (2,59 mg kg⁻¹).

As análises realizadas por GC×GC/qMS revelaram que, dentre os períodos de modulação avaliados (3, 4 e 6 s), o que proporcionou melhor aproveitamento do espaço de separação foi de 6 s. A duração do jato quente também foi avaliada (300, 600, 1200 e 2400 ms) e verificou-se que 300 ms foi suficiente para reduzir drasticamente a cauda dos analitos na ²D. Foram detectados 66 compostos nitrogenados na amostra bruta de alcatrão, sendo 10 analitos identificados através de comparação de tempo de retenção e espectro de massas de padrão analítico: piridina, 3-metil-anilina, quinolina, indol, 7-metil-indol, 4-metil-quinolina, 2,3-dimetil-indol, benzo[f]quinolina, acridina e carbazol. Foram tentativamente identificadas 11 classes de compostos: piridinas, com subclasses que possuem substituintes C₀, C₂,

C₃, C₄ e fenil; benzenaminas - C₁ e C₂; quinolinas - C₀, C₁ e C₂; indóis - C₀, C₁ e C₂; naftil nitrilas; indeno piridinas - C₁; benzoquinolinas - C₀ e C₃; carbazóis - C₀, C₁, C₂ e C₃; benzocarbazóis - C₀ e indeno quinolina - C₀.

O diagrama de ápices dos compostos nitrogenados de caráter neutro (N) e básico (B) (**Figura 50**, página 111) revelou que houve boa separação cromatográfica entre esses compostos. No entanto, o efeito telhado alcançado na separação por GC×GC/TOFMS não foi facilmente observado, devido a um número menor de compostos detectados. A técnica de GC×GC/qMS não permite a utilização de altas taxas de aquisição de dados, como permitido na GC×GC/TOFMS, e com isso, não há possibilidade de processo de deconvolução espectral automatizado. A ausência dessas características podem ter contribuído para um menor número de compostos nitrogenados detectados por GC×GC/qMS.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A GC×GC/TOFMS mostrou-se uma excelente ferramenta analítica para determinação de compostos nitrogenados em amostra bruta de alcatrão. A partir do processo de otimização da pirólise do carvão, para obtenção do alcatrão, conseguiu-se chegar a uma condição ideal em que um maior número de compostos nitrogenados foram identificados. A temperatura máxima ótima utilizada no forno do pirolisador foi de 700 °C, com tempo de residência de 10 min.

Um aumento de resolução cromatográfica foi obtido com a utilização de um conjunto convencional de colunas, sendo que na ¹D utilizou-se uma coluna de maior comprimento (60 m) para que um número maior de compostos fossem tentativamente identificados. Tanto na GC×GC/qMS quanto na GC×GC/TOFMS conseguiu-se a separação entre os compostos nitrogenados de caráter básico e neutro, sem a necessidade de uma etapa de pré-fracionamento da amostra.

A diferença entre o número de compostos tentativamente identificados nas duas técnicas de análise é significativamente grande (112 na GC×GC/TOFMS contra 66 na GC×GC/qMS). Contudo, uma comparação entre ambas não pode ser realizada, devido ao mecanismo de detecção das técnicas ser completamente diferente. A presença ou ausência de um forno secundário e o tipo de modulador também são parâmetros que resultam em grandes diferenças analíticas. Além disso, em relação à qualidade dos softwares utilizados para processamento e tratamento dos dados, pode-se afirmar que o *ChromaTOF* possui um número bem maior de parâmetros que podem ser explorados a fim de se obter resultados analíticos satisfatórios. Se o modulador é a “chave” da técnica, o software é a “fechadura”. O processo de deconvolução espectral não é automático no *Image*, enquanto que no *ChromaTOF* esse processo é realizado automaticamente, sem que o operador interfira no processo, além de outros parâmetros importantes que não são contemplados no software.

A GC×GC/qMS pode fornecer baixos limites de detecção e quantificação, quando se objetiva a quantificação de compostos conhecidos (*target analysis*), utilizando-se o modo SIM. No entanto, a análise de uma amostra bruta, como por exemplo o alcatrão, deve levar a uma quantificação superestimada caso não haja

excelente separação cromatográfica. Nesse sentido, o pré-fracionamento da amostra seria uma etapa de extrema relevância e que exerceria influencia positiva no resultado quantitativo.

A análise do alcatrão bruto por GC×GC/TOFMS revela ótimos resultados de separação e minimiza tempo de análise, pois não há necessidade de etapa prévia de preparo do mesmo. Contudo, não possibilita a obtenção de baixos limites de detecção e quantificação para os compostos nitrogenados estudados, quando comparado a detectores seletivos e/ou específicos, por exemplo.

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

1. Li, C.; Suzuki, K.; *Res. Conserv. Rec.* **2010**, *54*, 905.
2. Jinsheng, G.; *Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat – Volume I*; editora EOLSS, 2009.
3. Smith, K. L., Smoot, L. D.; Fletcher, T. H.; Pugmire, R. J.; *The Structure and Reaction Processes of Coal*; Plenum: New York, 1994.
4. Krevelen, D. W. V.; *Coal: Typology, Chemistry, Physics, and Constitution*; Elsevier: New York, 1981.
5. Kent, J. A.; *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology - vol. 1*; LLC, 2007.
6. Miller, B.; Tillman, D.; *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems*, editora Academic Press, 2008.
7. American Society for Testing and Material – ASTM. **ASTM D 388**: Standard classification of coals by rank. USA, 2012.
8. Little, D.; Match, J.; *Coal Energy - Lesson Plans*; EFMR Monitoring Group, 2009.
9. Caramão, E.B. **Caracterização química de alcatrão de carvão**. 1991. 162 p. Tese (doutorado em Físico Química) Instituto de Química e Física, Universidade de São Paulo, 1991.
10. Ladner, W. R.; *Fuel Process. Technol.* **1988**, *20*, 207.
11. Benhabib, K.; Faure, P.; Sardin, M.; Simonnot, M.; *Fuel* **2010**, *89*, 352.
12. Glarborg, P.; Jensen, A. D.; Johnsson, J. E.; *Prog. Energy. Combust. Sci.* **2003**, *29*, 89.
13. Gavalas, G. R.; *Coal Science and Technology 4: Coal Pyrolysis*; Elsevier Scientific Publish Company, 1982.
14. Schiller, J. E.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 2292.
15. Kotz, J. C.; Treichel Jr., P.; *Química e Reações Químicas*, 4ª. ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2002.
16. Inglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G.; *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: 1- Air and Water Pollution*, 2006, pg 1-30.

17. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, 2001.
18. WHO (World Health Organization); *Air Quality Guidelines for Europe*, Second Edition, WHO Regional Office for Europe. Copenhagen, 2000.
19. Ghosh, T. K.; Prelas, M. A.; *Energy Resources and Systems: Fundamentals and Non-Renewable Resources - volume 1*; Springer Science & Business Media B.V, 2009.
20. Sobeih, K. L.; Baron, M.; Rodriguez, J. G.; *J. Chromatogr. A* **2008**, 1186, 51.
21. Mao, J.; Pacheco, C. R.; Traficante, D. D.; Rosen, W.; *Fuel* **1995**, 74, 880.
22. Burchill, P.; Herod, A. A.; Mahon, J. P.; Pritchard, E.; *J. Chromatogr. A* **1983**, 281, 10.
23. von Mühlen, C.; Oliveira, E. C.; Morrison, P. D.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriot, P. J.; *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 3223.
24. Heinemann, H.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*; LLC, 2006.
25. Ali, M. A.; *Investigation of Nitrogen Compound Types in High-Boiling Petroleum Distillates from Saudi Arabian Crude Oils*, Tese de Doutorado, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Arábia Saudita, 1987.
26. Bruice, P. Y.; *Organic Chemistry*, 5th ed., Pearson Prentice Hall, 2007.
27. Mushrush, G. W.; Beal, E. J.; Hardy, D. R.; Hughes, J. M.; *Fuel Proc. Technol.* **1999**, 61, 197.
28. Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica - Vol. 1 - 10^a ed.*, LTC, 2012.
29. Benedik, M. J.; Gibbs, P. R.; Riddle, R. R.; Wilson, R. C.; *Trends Biotech.* **1998**, 16, 390.
30. Samuel, P.; Maity, S.; Khan, S.; Roy, S. C.; *J. Sci. Ind. Res.* **2008**, 67, 1051.
31. Caruso, A.; Chiret, A. S. V.; Lancelot, J. C.; Sinicropi, M. S.; Garofalo, A.; Rault, S.; *Molecules* **2008**, 13, 1312.
32. Kroschwitz, J. I.; Pyridine and pyridine derivatives, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, Volume 1, John Wiley & Sons Inc., 2006, pp.1-33.
33. Ebenso, E. E.; Obot, I. B.; Murulana, L. C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, 5, 1574.
34. Briker, Y.; Ring, Z.; Iacchelli, A.; McLean, N.; *Fuel* **2003**, 82, 1621.

35. Adam, F.; Bertoncini, F.; Dartiguelongue, C.; Marchand, K.; Thiébaud, D.; Hennion, M. C.; *Fuel* **2009**, *88*, 938.
36. Yang, Y. T.; Wang, Z.; Yang, H. Y.; *Chin. J. Chrom.* **2004**, *22*, 500.
37. Adam, F.; Bertoncini, F.; Brodusch, N.; Durand, E.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M. C.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1148*, 55.
38. Yongtan, Y.; *Chin. J. Chrom.* **2008**, *26*, 478.
39. Cheng, X.; Zhao, T.; Fu, X.; Hu, Z.; *Fuel Process. Technol.* **2004**, *85*, 1463.
40. Burchill, P.; Herod, A. A.; Mahon, J. P.; Pritchard, P.; *J. Chrom. A.* **1983**, *265*, 223.
41. Burchill, P.; Herod, A. A.; Pritchard, P.; *Fuel* **1983**, *62*, 20.
42. Das, K. G.; Prasad, J. V.; Devi, R.; Rao, G. K. V.; *Fuel* **1985**, *64*, 139.
43. Jiang, J.; Wang, Q.; Wang, Y.; Tong, W.; Xiao, B.; *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2007**, *21*, 229.
44. Cebolla, V. L.; Weber, J. V.; Swistek, M.; Krzton, T.; Wolszczak, J.; *Fuel* **1994**, *73*, 950.
45. Granda, M.; Bermejo, J.; Moinelo, S. R.; Menendez, R.; *Fuel* **1990**, *69*, 702.
46. Novotny, M.; Strand, J. W.; Smith, S. L.; Wiesler, D.; Schwende, F. J.; *Fuel* **1981**, *60*, 213.
47. Paudler, W. W.; Cheplen, M.; *Fuel* **1979**, *58*, 775.
48. Zhang, M.; Chen, B.; Shen, S.; Chen, S.; *Fuel* **1997**, *76*, 415.
49. Cebolla, V. L.; Vela, J.; Membrado, L.; Ferrando, A. C.; *Chromatographia* **1996**, *42*, 295.
50. Nestler, F. H. M.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 46.
51. Herod, A. A.; Stokes, B. J.; Major, H. J.; Fairbrother, A. E.; *Analyst* **1988**, *113*, 797.
52. Lauer, J. C.; Hernandez, D. H. V.; Cagniant, D.; *Fuel* **1988**, *67*, 1446.
53. Yu, L. E.; Hildemann, L. M.; Niksa, S.; *Fuel* **1999**, *78*, 377.
54. Sakanishi, K.; Sun, Y. N.; Mochida, I.; Hidehiko, U.; *Fuel Process. Technol.* **1992**, *32*, 143.
55. Zander, M.; *Fuel* **1991**, *70*, 563.
56. Sasaki, M.; Yokono, T.; Satou, M.; Sanada, Y.; *Energy Fuels*, **1991**, *5*, 122.

57. Wornat, M. J.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P.; Lafleur, A. L.; *Energy Fuels*, **1988**, 2, 775.
58. Kershaw, J. R.; Black, K. J. T.; *Energy Fuels*, **1993**, 7, 420.
59. Burchill, P.; Herod, A.; Pritchard, E.; *J. Chromatogr. A* **1982**, 246, 271.
60. Fei, Y. Q.; Sakanishi, K.; Sun, Y. Ni, Yamashita, R.; Mochida, I.; *Fuel* **1990**, 69, 261.
61. Herod, A. A.; Kandiyoti, R.; *J. Chromatogr. A* **1995**, 708, 143.
62. Černý, J.; Mitera, J.; Vavrečka, P.; *Fuel* **1989**, 68, 596.
63. Cortes, H. J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M.; *J. Sep. Sci.* **2009**, 32, 883.
64. Liu, Z. Y.; Phillips, J.; *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, 29, 227.
65. Pedroso, M. P.; Godoy, L. A. F.; Fidélis, C. H. V.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 421.
66. Górecki, T.; Harynuk, J.; Panić, O.; *J. Sep. Sci.* **2004**, 27, 359.
67. Luz, L. P.; Tese de Doutorado. UFRGS. Brasil. 2010.
68. Pegasus HT and ChromaTOF Software Instruction Manual, Version 3.3, Leco, St. Joseph, MI, 2007.
69. von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 682.
70. Zrostlíková, J.; Hajslová, J.; Cajka, T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1019, 173.
71. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. Th.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 438.
72. Phillips, J. B.; Beens, J.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 856, 331.
73. Mondello, L.; Tranchida, P. Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, 27, 101.
74. Bertsch, W.; *J. High Resol. Chromatogr.* **1999**, 22, 647.
75. Vendevre, C.; Ruiz-Guerrero, R.; Bertoncini, F.; Duval, L.; Thiébaud, D.; *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, 62, 43.
76. Ryan, D.; Morrison, P.; Marriott, P.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1071, 47.
77. Vivó-Truyols, G.; Schoenmakers, P. J.; *J. Chromatogr. A* **2006**, 1120, 273.
78. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. Th.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 540.
79. Hoh, E.; Mastovska, K.; Lehotay, S. J.; *J. Chromatogr. A* **2007**, 1145, 210.

80. Mondello, L.; *Fundamental Principles of Comprehensive 2D GC - GC × GC Handbook*. Shimadzu Corporation, 2012.
81. ZX1-GC×GC Modulator Instruction Manual, Shimadzu Corporation.
82. Ledford, E. B.; TerMaat, J. R.; Billesbach, C. A.; Technical Note KT030606-1: Zoex Corporation, 2012.
83. Reichenbach, S. E.; Ni, M.; Kottapalli, V.; Visvanathan, A.; *Chemom. Lab. Syst.* **2004**, *71*, 107.
84. Gerasimenko, V. A.; Kirilenko, A. V.; Nabivach, V. M.; *J. Chromatogr. A.* **1981**, *208*, 9.
85. Górecki, T.; Harynuk, J.; Panić, O.; *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 359.
86. Maštovská, K.; Lehotay, S.; *J. Chromatogr. A.* **2003**, *1000*, 153.
87. von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *J. Sep. Sci.* **2006**, 1921, 1909.
88. Kitson, F. G.; Larsen, B. S.; McEwen, C. N.; *Gas Chromatography and Mass Spectrometer*, Academic Press, 1996.
89. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC, 2005.
90. Chiaradia, M. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 623.
91. Cd room Agilent 6890N: Series Gas Chromatograph, 2001.
92. von Mühlen, C.; *Caracterização Química de Compostos Nitrogenados do Petróleo Brasileiro e de Óleos Voláteis de Plantas Brasileiras usando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente*, Tese de Doutorado, UFRGS, Brasil, 2007.
93. Ryan, D.; Marriott, P.; *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 2375.
94. Carlsson, H.; Robertsson, G.; Colmsjo, A.; *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5698.
95. Yan, X.; *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1931.
96. Clyne, M. M. A.; Thrush, B. A.; Wayne, R. P.; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 359.
97. Wang, F. C.Y.; Robbins, W. K.; Greaney, M. A.; *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 468.
98. von Mühlen, C.; Oliveira, E. C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J. J.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 3572.
99. Dutriez, T.; Borrás, J.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulota, H.; Bertoncini, F.; Hennion, M.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3190.
100. Lissitsyna, K.; Huertas, S.; Quintero, L.C.; Polo, L.M.; *Fuel* **2013**, *104*, 752.
101. Flego, C.; Zannoni, C.; *Fuel* **2011**, *90*, 2863.

102. Xie, L. L.; Reguillon, A. F.; Wang, X. X.; Fu, X.; Rostaing, S. P.; Toussaint, G.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; *Green Chem.* **2008**, *10*, 524.
103. Hamilton, J. F.; Lewis, A. C.; Millan, M. M.; Bartle, K. D.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 286.
104. McGregor, L. A.; Lindsay, C. G.; Daéid, N. N.; Thomas, R.; Kalin, R. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3744.
105. Lindsay, C. G.; Richards, P.; McGregor, L. A.; Thomas, R.; Kalin, R. M.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1253*, 154.
106. Omais, B.; Courtiade, M.; Charon, N.; Rouillet, C.; Ponthus, J.; Thiébaud, D.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1226*, 61.
107. Omais, B.; Courtiade, M.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Quignard, A.; Hennion, M. C.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3233.
108. Omais, B.; Charon, N.; Courtiade, M.; Ponthus, J.; Thiébaud, D.; *Fuel* **2013**, *104*, 805.
109. Vasilieva, V.; Janik, L.; Scherr, K. E.; Edelman, E.; Loibner, A. P.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 1237.
110. Machado, M. E.; Caramão, E. B.; Zini, C. A.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3200.
111. Machado, M. E.; Fontanive, F. C.; Oliveira, J. V.; Caramão, E. B.; Zini, C. A.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 2433.
112. American Society for Testing and Material – ASTM. **ASTM D 5865**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. USA, 2004.
113. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8289**: carvão mineral - determinação do teor de cinza. Rio de Janeiro, 1983.
114. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8290**: carvão mineral - determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983.
115. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8293**: carvão mineral - determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983.
116. Hage, D. S.; Carr, J. D.; *Química Analítica e Análise Quantitativa*; Pearson, 2012.
117. Pegasus 4D - Training Class Lab Manual, Leco, St. Joseph, MI, 2009.

118. Barceló, D.; *Comprehensive Analytical Chemistry - Volume 55*; 1^a ed. Elsevier, 2009.
119. Swartz, M.; Krull, I.; *LCGC* **2005**, 23, 1101.
120. ICH - International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. *Q2B Validation of Analytical Procedures: Methodology*. 1996.
121. American National Standards Institute. **D388-95**: standards classification coals by Rank, Easton, 1996.
122. Levandowski, J.; Kalkreuth, W.; *Int. J. Coal Geol.* **2009**, 77, 269.
123. Elder, J.P.; Harris, M.B.; *Fuel*, **1984**, 63, 262.
124. Berkowitz, N.; *Coal Science and Technology 7, The Chemistry of Coal*. Elsevier, 1985.
125. Elbeyli, I. Y.; Pişkin, S.; Sütçü, H.; *Turkish J. Eng. Env. Sci.* **2004**, 28, 233.
126. Baruah, B.P.; Khare, P.; *Energy Fuels*, **2007**, 21, 3346.
127. Shreve, N.; *Indústrias de Processos Químicos*; Editora LTC, 1997.
128. Yuan, S.; Zhou, Z.; Li, J.; Wang, F.; *Appl. Energy*, **2012**, 92, 854.
129. Nelson, P. F.; Smith, I. W.; Tyler, R. J.; Mackies, J. C.; *Energy Fuels*, **1988**, 2, 391.
130. Peters, W.; Bertling, H.; *Fuel*, **1965**, 44, 317.
131. Silva, J. M.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218, 3166.
132. Skoog, D. A.; West, D. M.; James, F.; *Fundamentos de Química Analítica*, Cengage, 2005.
133. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Fundamentos de Cromatografia*, Editora Unicamp: Campinas, 2006.
134. Granda, M.; Menendez, R.; Bernard, J.; Bermejo, J.; *Fuel* **1993**, 72, 397.
135. Waldhier, M. C.; Almstetter, M. F.; Nürnberger, N.; Gruber, M. A.; Dettmer, K.; Oefner, P. J.; *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 4537.
136. López, S. H.; Gómez, M. J.; Hermandó, M. D.; Fernández-Alba, A. R.; *Anal. Methods* **2013**, 5, 1165.
137. Oliveira, E. C.; Campos, M. C. V.; Lopes, A. S.; Rodrigues, M. G.; Caramão, E. B.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1027, 171.
138. Burchill, P.; Herod, A. A.; Pritchard, E.; *Fuel* **1983**, 62, 11.

139. Lu, X.; Zhao, M.; Kong, H.; Cai, J.; Wu, J.; Wu, M.; Hua, R.; Liu, J.; Xu, G.; *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 101.
140. Aguiar, A.; Aguiar, H. G. M.; Azevedo, D. A.; Neto, F. R. A; *Energy Fuels* **2011**, *25*, 1060.
141. Perestrelo, R.; Petronilho, S.; Camara, J. S.; Rocha, S. M.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 3441.
142. Barnes, B. B.; Snow, N. H.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1226*, 110.
143. Zhang, L.; Zeng, Z.; Zhao, C.; Kong, H.; Lu, X.; Xu, G.; *J. Chromatogr. A* **2013**, *1313*, 245.
144. Faccini, C. S.; Dalla Vecchia, I.; Ribeiro, D.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 1085.
145. Anvisa, Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003.
146. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
147. Wood, R.; *Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 624.
148. Mostafa, A.; Edwards, M.; Górecki, T.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 38.
149. Gaines, R.; Frysinger, G.; *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 380.
150. Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Dugo, P.; Mondello, L.; Purcaro, G.; *Trends Anal. Chem.* **2011**, *30*, 1437.
151. Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Ragonese, C.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8583.
152. Dugo, G.; Franchina, F. A.; Scandinaro, M. R.; Bonaccorsi, I.; Cicero, N.; Tranchida, P. Q.; Mondello, L.; *Food Chemistry* **2014**, *142*, 262.
153. Silva, B. J. G.; Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M. E. C.; Mondello, L.; Lanças, F. M.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 177.
154. Banerjee, K.; Patil, S. H.; Dasgupta, S.; Oulkar, D. P.; Patil, S. B.; Savant, R.; Adsule, P. G.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1190*, 350.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

8.1. ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO:

1) Silva, J. M.; Machado, M. E.; Maciel, G. P. S.; dal Molin, D.; Caramão, E. B.; Speciation of nitrogen-containing compounds in an unfractionated coal tar sample by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* **2014**, 1373, 159-158.

8.2. APRESENTAÇÃO ORAL EM EVENTO:

1) Silva, J. M.;

Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Aplicada à Análise de Compostos Nitrogenados em Frações de Petróleo Pesado.

Simpósio Satélite - IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (SIMCRO), Campos do Jordão - SP, Brasil, 2010

8.3. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

1) Silva, J. M.; Machado, M. E.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Caracterização de Compostos Nitrogenados em Alcatrão de Carvão por GCxGC/TOFMS.

IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (SIMCRO), Campos do Jordão - SP, Brasil, 2010.

Livro de resumos IV SIMCRO.

2) Silva, J. M.; Machado, M. E.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Caracterização de compostos nitrogenados em alcatrão de carvão por GCGC/TOFMS

III Congresso Brasileiro de carvão Mineral, Gramado - RS, Brasil, 2011.

3) Silva, J. M.; Machado, M. E.; dal Molin, D.; Migliorini, M. V.; Moraes, M. S. A.; Caramão, E. B.;

Determinação de Compostos Nitrogenados em Alcatrão de Carvão através da GCxGC/TOFMS Utilizando-se Dois Conjuntos Convencionais de Colunas Cromatográficas.

XIV COLACRO - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, Florianópolis - SC, Brasil, 2012.

Livro de resumos XIV COLACRO.

4) Silva, J. M.; Machado, M. E.; dal Molin, D.; Migliorini, M. V.; Moraes, M. S. A.; Caramão, E. B.;

Determinação de Compostos Nitrogenados Aromáticos por GCxGC/TOFMS em Alcatrão de Carvão Obtido pelo Processo de Pirólise Rápida.

XIV COLACRO - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, Florianópolis - SC, Brasil, 2012.

Livro de resumos XIV COLACRO.

5) Silva, J. M.; Machado, M. E.; Maciel, G. P.S.; dal Molin, D.; Schneider, J. K.; Brasil, M.;

Caramão, E. B.; Speciation of Nitrogen Polyaromatic Compounds (NPAC) in a Coal Tar Sample by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Quadrupole Mass Spectrometry without Pre-Fractionation.

XV COLACRO - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Afins, Cartagena - Colômbia, 2014.

Livro de resumos XV COLACRO.

6) Silva, J. M.; Machado, M. E.; dal Molin, D.; Migliorini, M. V.; Moraes, M. S. A.; Caramão, E. B.;

Analysis of Nitrogen-Containing Compounds in Coal Tar Without Pre Fractionation By GCxGC/TOFMS.

38th International Symposium on Capillary Chromatography e 11th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Itália, 2014.

Livro de resumos 38th ISCC.

ANEXOS

ANEXO A

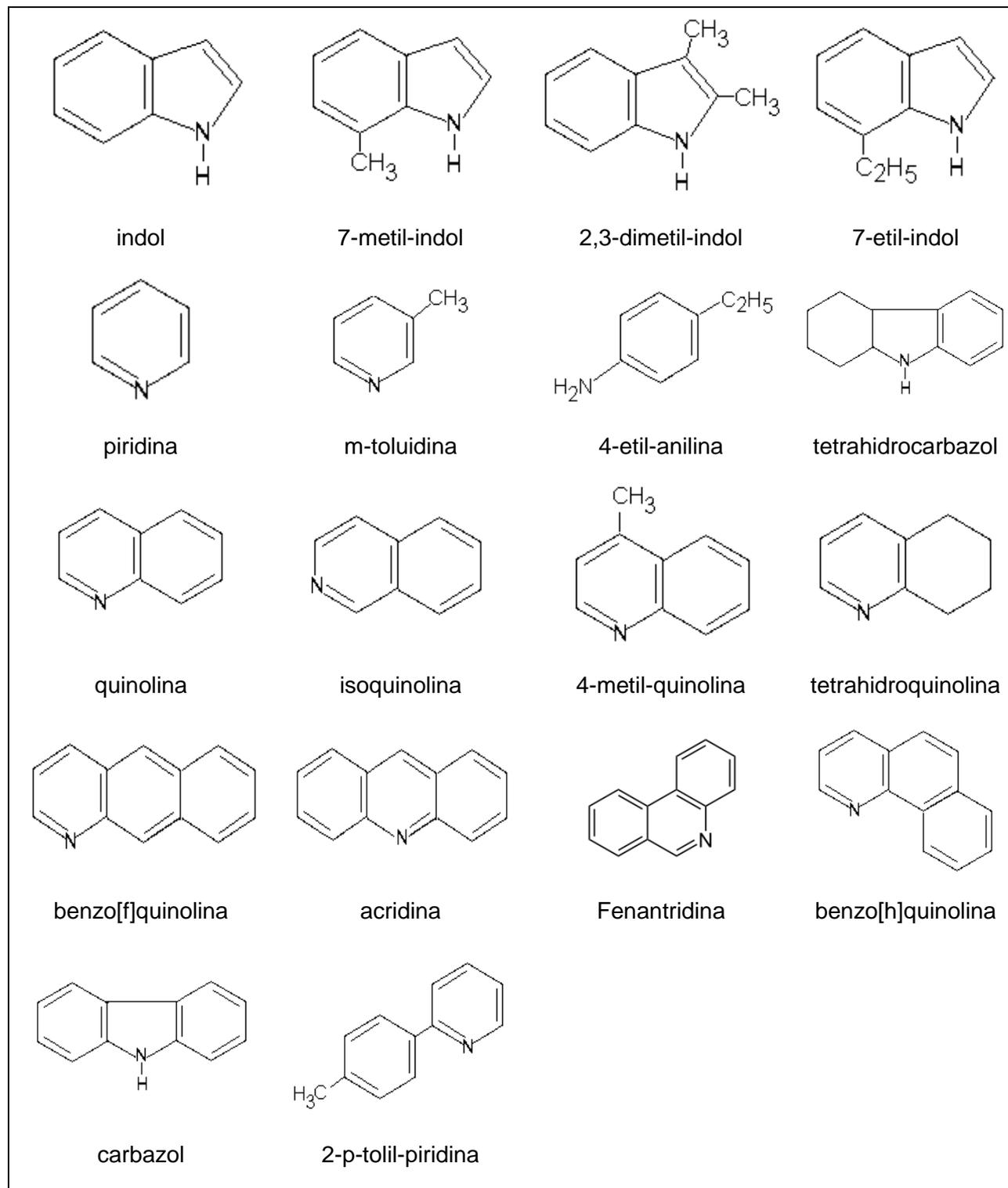


Figura A1: Fórmulas estruturais dos compostos nitrogenados usados como padrões

ANEXO B

Tabela B1. Razões massa/carga características dos compostos nitrogenados.

Compostos (C₀ a C₅)	m/z
Alquil-carbazóis	167, 181, 195, 209, 223, 237
Alquil-benzocarbazóis	217, 231, 245, 259, 273, 287
Alquil-indóis	117, 131, 145, 159, 173, 187
Alquil-quinolinas	129, 143, 157, 171, 185, 199
Alquil-benzoquinolinas	179, 193, 207, 221, 235, 249
Alquil-piridinas	79, 93, 107, 121, 135, 149