

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

**ESTUDO DE FENOL E
ALQUILFENÓIS EM
ALCATRÃO DE
CARVÃO E ÓLEO DE
XISTO**

IRAJÁ DO NASCIMENTO FILHO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de Mestre em Química

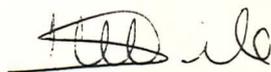
1998

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1995 e janeiro de 1998, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da professora Elina Bastos Caramão inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

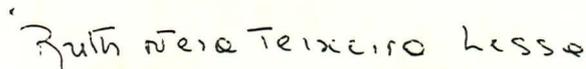


Orientadora: profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Comissão Examinadora:



Profa. Dra. Márcia Messias da Silva



Profa. Dra. Ruth Néia Lessa



Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato

Coordenadora do curso de Pós Graduação: Elina Bastos Caramão

AGRADECIMENTOS

- À minha família, pelo apoio integral.
- À profa. Dra. Elina Bastos Caramão, pela orientação segura e pelo incentivo constante durante o desenvolvimento dos trabalhos.
- À CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro.
- Aos colegas e alunos de Iniciação Científica do laboratório de Química Ambiental, pela amizade, companheirismo e dedicação ao trabalho.
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho, foi a identificação e quantificação de fenol e alquilfenóis, através do uso de novas metodologias para fracionamento de derivados da gaseificação e liquefação de combustíveis fósseis, especialmente, alcatrão de carvão e óleo de xisto.

Amostras de alcatrão (obtidas das indústrias cerâmicas - Ceusa S.A. e Eliane S.A.) e óleo de xisto (obtido da Petrobrás-Projeto Petrosix) foram submetidas a processos cromatográficos em escala preparativa usando como fases estacionárias sílica modificada com KOH e resina trocadora de íons Amberlyst A-27, e os resultados foram comparados com a tradicional extração ácido/base com HCl e NaOH aquosos.

As frações obtidas pelos três métodos foram classificadas como “ácidos” e “BN” (bases e neutros), incluindo nesta última compostos poliaromáticos, nitrogenados, sulfurados e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, entre outros.

O procedimento usando cromatografia de troca iônica com resina Amberlyst A-27 apresentou os melhores resultados.

A identificação e quantificação de fenóis presentes na fração ácida foi realizada por GC/MS e GC/FID (cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas e cromatografia à gás com detecção por ionização de chama) e os resultados demonstraram que as quantidades destes são significativas, principalmente, no alcatrão de carvão obtido por gaseificação.

Foram identificados e quantificados, além do fenol, vários alquilfenóis. Diante disso, pode-se propor uma nova utilização para o alcatrão de carvão e o óleo de xisto, aproveitando sua fração fenólica, como matéria-prima para a indústria de tintas, corantes, resinas e fármacos.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the identification and quantification of phenols through the comparison of three methodologies for the fractionation of coal and shale liquefaction and gasification products .

Samples of coal tar, (obtained from ceramic industries - Ceusa inc. and Eliane inc.) and shale oil (from Petrobrás-Petrosix) were subjected to liquid chromatography in preparative scale, using silica modified with KOH and ion exchange resin Amberlyst A-27 as estacionary phase, and liquid-liquid extraction with aqueous NaOH and HCl.

The fractions obtained were classified as “acids” and “BN” (bases and neutrals), including in BN fractions, nitrogenated, sulfurated aliphatic and aromatic hydrocarbons, among others compounds. Best results were obtained when it was used liquid chromatography with Exchange Ionic Resins.

The identification and quantification of phenols from the acid fraction was made by GC-MS/GC-FID (gas chromatography coupled with mass spectrometry and gas chromatography with flame ionization detection) and the results showed that the quantities of these compounds, mainly in coal tar, are significant. Phenol and various alkyl phenols was identified in these extracts.

Thus, was possible to propose some alternative uses to coal tar and shale oil phenolic fraction, like feedstock to paints, dyes, resins and drugs.

SIGLAS E ABREVIATURAS

BSA: Bis-trimetilsililacetamida

CRM: Companhia Rio-grandense de Mineração

CEEE: Companhia Estadual de Energia Elétrica.

ELETROSUL: Centrais Elétricas da Região Sul.

CIENTEC: Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

UNICAMP: Universidade de Campinas.

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral.

CICOE: Consultoria Industrial Comercial e Coordenação Econômica Ltda.

SIX: Superintendência de Desenvolvimento do Xisto.

GLX: Gás Liquefeito de Xisto.

CRM: Companhia Rio-Grandense de Mineração.

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo.

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Performance (High Performance Liquid Chromatography).

LLE: Extração Líquido-Líquido (Liquid-Liquid Extraction)

MBTFA: N-metil(trifluoroacetamida)

ABN: Ácidos, Bases e Neutros.

LC: Cromatografia Líquida (Liquid Chromatography).

SESC: Cromatografia de Eluição Sequencial de Solvente (Sequential Elution Solvent Chromatography).

PLC-8: Cromatografia Líquida Preparativa com Extração de 8 Frações (Preparative Liquid Chromatography).

IEC: Cromatografia de Troca Iônica (Ion Exchange Chromatography).

GC: Cromatografia a Gás (Gas Chromatography).

RMN¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Próton.

ECD: Detector de Captura de Elétrons (Electron Capture Detector)

MS: Espectrometria de Massas (Mass Spectrometry).

GC/MS: Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (Gas Chromatography/Mass Spectrometry).

SIM: Monitoramento de Íons Único (Single Ion Monitoring).

IV: Infravermelho.

DCM: Diclorometano.

BN: Bases e Neutros.

GC/FID: Cromatografia a Gás com Detecção po Ionização de Chama (Gas Chromatography/Flame Ionization Detection).

NBS: Bureau Nacional de Padrões (National Bureau of Standards).

PAH: Hidrocarboneto poliaromático (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon).

ÍNDICE GERAL

	Pág.
CAPITULO 1: INTRODUÇÃO	
1.1) Aspectos gerais da pesquisa em combustíveis alternativos.....	2
1.2) Produção de insumos a partir do carvão e óleo de xisto.....	5
 CAPITULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1) Carvão e xisto: formação.....	9
2.1.1) Estrutura molecular do carvão.....	10
2.1.2) Pirólise de combustíveis fósseis.....	11
2.2) Alcatrão de carvão e óleo de xisto.....	13
2.2.1) Caracterização química do alcatrão de carvão e do óleo de xisto.....	15
2.2.2) Extração líquido-líquido (LLE).....	17
2.2.3) Extração por solventes.....	18
2.2.4) Fracionamento cromatográfico.....	19
2.2.5) Compostos característicos do alcatrão.....	21
2.3) Fenóis, meio-ambiente e saúde humana.....	21
 CAPITULO 3: TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE FENÓIS	
3.1) Cromatografia de troca iônica (IEC).....	27
3.1.1) Fatores que melhoram a performance da IEC.....	29
3.1.2) Princípios da troca iônica.....	28
3.2) Cromatografia a gás (GC).....	32
3.2.1) Cromatografia a gás de fenóis.....	33
3.2.1.1) Derivatização.....	33
3.3) Espectrometria de massas (MS).....	37
3.4) GC/MS (cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas).....	39

CAPITULO 4: ASPECTOS EXPERIMENTAIS

4.1)	Amostras utilizadas.....	41
4.1.1)	Caracterização inicial das amostras.....	41
4.2)	Reagentes e solventes.....	41
4.2.1)	Purificação da resina Amberlyst A-27 TM	42
4.2.2)	Preparação da sílica modificada com KOH.....	42
4.2.3)	Preparação das soluções-padrão de fenóis.....	43
4.3)	Metodologias usadas para extração de fenóis.....	43
4.3.1)	Método de referência: ELL.....	43
4.3.2)	Desenvolvimento de cromatografia líquida usando sílica modificada com KOH..	44
4.3.3)	Desenvolvimento da cromatografia líquida usando resina Amberlyst A-27 TM	45
4.4)	Derivatização.....	47
4.5)	Análise de fenóis.....	48
4.5.1)	Qualitativa (GC/MS).....	49
4.5.2)	Quantitativa (GC/FID).....	49

CAPITULO 5: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1)	Caracterização inicial das amostras.....	51
5.1.1)	Análise Elementar.....	51
5.1.2)	Espectroscopia de Infravermelho.....	52
5.1.3)	Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H).....	56
5.2)	Determinação do limite de detecção para fenóis.....	61
5.3)	Desenvolvimento de metodologia de extração de fenóis.....	62
5.3.1)	Com sílica modificada.....	62
5.3.2)	Com resina trocadora de íons.....	63
5.4)	Grau de recuperação de compostos fenólicos pelo método proposto.....	65
5.5)	Comparação da eficiência dos métodos de IEC e LLE para o alcatrão Eliane	66
5.6)	Análise qualitativa de fenóis.....	67
5.7)	Análise quantitativa de fenóis.....	69
5.7.1)	Alcatrão Ceusa.....	69

5.7.2)	Alcatrão Eliane.....	70
5.7.3)	Óleo de xisto.....	70
	CONCLUSÕES	72
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	77
	SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	80
	BIBLIOGRAFIA	82
	 ANEXOS	
Anexo1:	Métodos de isolamento de isômeros m- e p-cresol.....	92
Anexo2:	Cromatografia a gás quantitativa.....	94
Anexo3:	Desenvolvimento dos cálculos para quantificação de fenóis.....	98
Anexo 4	Xisto.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Produtos e sub-produtos da industrialização do xisto.....	7
Figura 2: Modelo hidroxí-aromático do carvão.....	11
Figura 3: Produtos e sub-produtos da pirólise de carvão e xisto.....	12
Figura 4: Reações e processos que ocorrem durante a pirólise da partícula de carvão.....	14
Figura 5: Estrutura de uma resina aniônica.....	30
Figura 6: Acilação de fenóis com anidrido trifluoroacético e N-fluoracil-imidazol.....	35
Figura 7: Alquilação de fenóis com brometo de pentafluoreto de benzoíla.....	36
Figura 8: Desenvolvimento de metodologia para cromatografia líquida preparativa usando sílica modificada e resina trocadora de íons como fase estacionária.....	46
Figura 9: Ativação de resina fortemente básica com hidróxido e amônio.....	47
Figura 10: Troca iônica entre resina trocadora de íons fortemente básica e compostos fenólicos.....	47
Figura 11: Proposta mecanística para a derivatização de fenóis com BSA.....	48
Figura 12: Espectro de infravermelho da mistura de padrões fenólicos.....	53
Figura 13: Espectros de infravermelho das amostras brutas.....	54
Figura 14: Espectro de infravermelho das frações ácidas das amostras	55
Figura 15: Espectro de RMN ¹ H do p-cresol , p-etilfenol e 2,6-dimetilfenol.....	58
Figura 16: Espectros de RMN ¹ H das amostras brutas.....	59
Figura 17: Espectro de RMN ¹ H das frações ácidas das amostras.....	60
Figura 18: Cromatograma da mistura de padrões fenólicos a 100 ppm utilizada para a quantificação de fenóis.....	61
Figura 19: Cromatogramas das frações de bases e neutros da mistura de padrões fenólicos eluídas em colunas contendo 10 g de sílica modificada com KOH . e 10g de resina trocadora de íons.....	64
Figura 20: Cromatogramas da mistura de padrões fenólicos a 100 ppm não eluída e eluída em colunas contendo 10 g de resina trocadora de íons.....	65
Figura 21: Cromatogramas das frações ácidas das amostras.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I:	Distribuição das reservas mundiais de carvão.....	3
Tabela II:	Incidência de frações polares no alcatrão de carvão e óleo de xisto.....	16
Tabela III:	Compostos identificados no alcatrão de carvão.....	21
Tabela IV:	Resinas de troca iônica mais comuns.....	27
Tabela V:	Tempos de retenção (min:s) de uma mistura sintética de hidroxiaromáticos não derivatizados e derivatizados com MBTFA determinados por GC/MS	37
Tabela VI:	Volumes de eluentes usados na eluição de 1 mL de solução-padrão em colunas de sílica modificada e resina trocadora de íons para o desenvolvimento/adaptação da metodologia.....	45
Tabela VII:	Análise elementar das amostras brutas dos alcatrões estudados.....	51
Tabela VIII:	Identificação das bandas assinaladas nos espectros de Infravermelho.....	56
Tabela IX:	Identificação dos sinais de prótons assinalados nos espectros de RMN ¹ H.	57
Tabela X:	Identificação dos picos assinalados nos cromatogramas.....	61
Tabela XI:	Resultados da análise cromatográfica da mistura de padrões fenólicos em colunas de sílica modificada.....	62
Tabela XII:	Resultados da análise cromatográfica da mistura de padrões fenólicos em colunas contendo resina trocadora de íons.....	64
Tabela XIII:	Grau de recuperação para compostos fenólicos a 100 ppm eluídos colunas contendo 10g de resina trocadora de íons	66
Tabela XIV:	Comparação dos resultados da extração de fenóis pelos métodos de LLE e IEC.....	66
Tabela XV:	Rendimento em termos de % de fenóis nas frações ácidas obtidas por IEC.....	67
Tabela XVI:	Resultados da quantificação de fenóis no alcatrão Ceusa.....	69
Tabela XVII:	Resultados da quantificação de fenóis no alcatrão Eliane.....	70
Tabela XVIII:	Resultados da quantificação de fenóis no óleo de xisto.....	71

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1) ASPECTOS GERAIS DA PESQUISA EM COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

A crise energética dos anos 70 trouxe um extraordinário desafio para os países importadores de petróleo. A necessidade de buscar matrizes energéticas alternativas incentivou a pesquisa e o desenvolvimento de novos combustíveis para veículos automotivos.

No Brasil, a utilização de álcool de cana como substitutivo da gasolina tornou-se o principal alvo da pesquisa neste campo. O programa de pesquisas intitulado Pró-Álcool, ainda hoje divide as opiniões dos especialistas e o rendimento socio-econômico desta estratégia ainda não está claramente visível.

Por outro lado, o petróleo não é apenas uma fonte energética utilizável estritamente na movimentação de motores. Os produtos resultantes de seu fracionamento encontram aplicações que vão desde cosméticos e corantes até fertilizantes e medicamentos. Portanto, pode-se concluir que a famosa crise energética dos anos 70, escondia uma crise maior em si mesma: a dos insumos para a indústria petroquímica e este é um problema que o álcool não pode resolver.

Fontes alternativas para a obtenção de uma boa parte dos insumos gerados pelo petróleo são o carvão e o óleo de xisto⁽¹⁾. No Brasil o carvão é relativamente abundante, principalmente na região sul. Nos países europeus e nos EUA, onde estão concentradas quase 60% das reservas mundiais de carvão⁽²⁾, como pode ser observado na Tabela I, a pesquisa neste campo é bastante desenvolvida. No Brasil, embora a queima de carvão mineral tenha sido a primeira e a mais difundida utilização deste insumo energético, pouco ou quase nada a nível de trabalhos técnicos sobre este assunto foi desenvolvido. Atualmente, alguns poucos centros de pesquisa e empresas se notabilizam na condução de experimentos, utilização e desenvolvimento tecnológico na combustão de carvões nacionais, destacando-se entre estes: CEEE, ELETROSUL, CIENTEC, IPT, UNICAMP, PETROBRÁS, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ (PR), UNIVERSIDADE DE SÃO CARLOS (SP), entre outros⁽³⁾.

Tabela I: Distribuição das Reservas Mundiais de Carvão (ref. 2)

Região	%
América do Norte	49,7
América do Sul	0,3
Europa	10,0
África	1,1
Ásia	37,9
Austrália	1,0

As reservas brasileiras de carvão mineral totalizavam oficialmente, em 31/12/84, cerca de 9 milhões de toneladas⁽⁴⁾. Esses dados, reconhecidos oficialmente pelo DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral - referem-se a pesquisas cujos relatórios foram formalmente aprovados.

No Rio Grande do Sul se encontram mais de 60% das reservas brasileiras de carvão mineral. Na região de Bagé-Candiota, encontra-se a maior reserva de carvão conhecida no país. Nesta faixa destacam-se as jazidas de Candiota (compreendendo os blocos de Candiota, sul de Candiota, Hulha Negra e Seival) e Herval.⁽⁴⁾

Embora apresente as maiores reservas de carvão mineral do país o Rio Grande do Sul, em 1989, produzia, aproximadamente, $12,5 \cdot 10^6$ t de carvão bruto, metade do carvão produzido por Santa Catarina. Porém, as reservas de carvão metalúrgico em Santa Catarina poderão estar esgotadas nos próximos vinte anos⁽⁵⁾, o que torna imperativo considerar, desde já, as ocorrências do Rio Grande do Sul.

O país não pode prosseguir dependendo da importação de carvão metalúrgico em uma escala crescente (mais de 500 milhões de dólares em 1984), quando se conta com reservas tão promissoras.

A situação se agrava se for levado em conta o fato de que a implantação de uma mina subterrânea de grande porte leva de 5 a 8 anos e que, à época em que a mina iniciar seu funcionamento, as importações de carvão metalúrgico já representem um dispêndio de divisas da ordem de 800 milhões a 1 bilhão de dólares.

Neste sentido, a empresa Consultoria Industrial Comercial e Coordenação Econômica Ltda. - CICOE - apresentou uma proposta para utilização do carvão de Candiota para a produção de combustíveis líquidos⁽⁶⁾.

A unidade constante desta proposta teria as seguintes características:

- Produção de combustíveis líquidos (gasolina e óleo diesel) de 50.000 barris diários e 1700 t de subprodutos químicos.
- A unidade deveria ser instalada em Candiota, tendo em vista que o consumo de carvão seria de 24 milhões de toneladas/ano e Candiota possui grandes reservas.
- Tendo em vista a reatividade, alto teor de cinzas e alto ponto de fusão das cinzas, a gaseificação em leito fluidizado seria o processo mais adequado para a produção de gás.
- O gás residual do processo, cerca de 100.000 m³/h, poderia ser usado como combustível doméstico.

Até o momento, esta proposta permanece sem perspectiva de implementação, dependendo de decisões políticas em outras escalas.

Com relação ao xisto, as reservas brasileiras representam o segundo maior potencial do mundo⁽¹⁾. Em quase todos os estados brasileiros tem-se conhecimento de ocorrência de xisto de diferentes formações, destas a Formação Irati que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás é a mais importante.

A Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX) foi constituída em junho de 1954, com a missão de estudar as potencialidades do xisto betuminoso e a viabilidade econômica de sua transformação industrial. A sede está localizada no município de São Mateus do Sul, no Paraná.

As reservas brasileiras de xisto são de: 1,9 bilhão de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 milhões de metros cúbicos de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre, só na Formação Irati. Atualmente a PETROSIX processa diariamente 7.800 toneladas de xisto betuminoso, que geram 3.870 barris de óleo de xisto, 132 toneladas de gás combustível, 50 toneladas de gás liquefeito de xisto (GLX) e 85 toneladas de enxofre⁽¹⁾.

O óleo de xisto constitui-se num verdadeiro petróleo sintético cujo refino envolve a tecnologia convencional usada para os petróleos naturais, rendendo a mesma gama de derivados obtida daqueles petróleos (Anexo 4).

1.2) PRODUÇÃO DE INSUMOS A PARTIR DE CARVÃO E ÓLEO DE XISTO

Um fator que torna a pesquisa em torno da utilização do carvão e do xisto bastante interessante, como matrizes energéticas e fontes de insumos para a indústria química, é o sub-produto de seu processamento industrial (coqueificação, pirólise, liquefação, gaseificação,...) chamado alcatrão.

No alcatrão, que atualmente é visto como um rejeito incômodo e poluente⁽⁶⁾, podem ser encontradas substâncias que cobrem uma extensa faixa de utilização dentro da indústria química e farmacológica⁽⁷⁾.

Na destilação seca de uma tonelada de carvão pode-se obter cerca de 60 kg de alcatrão. Destes 60 kg pode-se isolar os seguintes compostos aromáticos: benzeno 1kg, tolueno 0,25 kg, xilenos 0,05 kg, fenol 250 g, cresóis 1 kg, naftaleno 2,5 kg⁽⁸⁾. Portanto, se todo carvão bruto produzido no Rio Grande do Sul, em 1989, fosse processado termicamente com um rendimento de 100%, seriam produzidos $7,5 \times 10^8$ kg de alcatrão, de onde poderiam ser extraídos $12,5 \times 10^6$ kg de benzeno, $3,1 \times 10^6$ kg de tolueno, $6,2 \times 10^5$ kg de xilenos, $3,1 \times 10^6$ kg de fenol, $12,5 \times 10^6$ kg de cresóis e $3,1 \times 10^7$ kg de naftaleno, que representam insumos importantíssimos para a indústria química.

O potencial do alcatrão como fonte de obtenção de diversos insumos, convive com uma constante preocupação ambiental, já que este resíduo apresenta substâncias de elevado fator carcinogênico e co-carcinogênico, assim como outras substâncias agressivas ao ambiente natural.

Diante disso, a investigação dos componentes do alcatrão que possam significar risco para a saúde humana e o meio-ambiente e, paralelamente, as vantagens socio-econômicas resultantes do aproveitamento industrial destes componentes, como o barateamento de medicamentos, por exemplo, devem ser cuidadosamente avaliadas.

O Grupo de Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) vem, desde 1984, desenvolvendo um projeto de avaliação e desenvolvimento de técnicas de extração, fracionamento, análise e identificação de derivados líquidos de carvão em diferentes amostras de betume e alcatrão de carvão.

Neste período, Brenner, P.R.W.⁽⁹⁾ estudou algumas propriedades físico-químicas do alcatrão (do carvão da mina do Leão, obtido da Central de Gás da CRM) e analisou a fração neutra deste alcatrão.

Ribeiro, T.M.H.⁽¹⁰⁾ e colaboradores, realizaram estudos visando caracterizar a fração neutra do alcatrão de carvão (da mina do Leão, obtido da Central de Gás da CRM).

Ribeiro, J.L.⁽¹¹⁾, desenvolveu estudos com água de retortagem, obtida junto com o alcatrão, em processos de gaseificação do carvão.

Caramão, E.B. e colaboradores⁽¹²⁻¹⁵⁾, realizaram estudos visando identificar as bases nitrogenadas presentes no alcatrão de carvão (da mina do Leão, obtida da Central de Gás da CRN), trabalhando com amostras destiladas entre 102°C e 230°C.

Ribeiro, T.M.H.⁽¹⁶⁾ e colaboradores, desenvolveram trabalhos de extração e análise de compostos básicos do alcatrão de carvão. Sanches Filho⁽¹⁷⁾ estudou a metodologia de extração com sílica modificada, aplicada a carvões e xistos brasileiros.

Peralba, M.C.⁽¹⁸⁾, desenvolveu estudos de caracterização química dos hidrocarbonetos e betumes de carvões sul-brasileiros.

Mais recentemente, Pizzolato^(19,20) desenvolveu extensos estudos sobre extração em fase sólida de fenóis em efluentes aquosos da gaseificação de carvões, enquanto Vale e colaboradores^(21,22) estudaram a extração com fluido supercrítico para a análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em carvões.

Portanto, o trabalho de identificação e quantificação de compostos fenólicos em alcatrão de carvão e óleo de xisto, está engajado em um projeto maior e tem a intenção de completar e ampliar o campo de conhecimento construído por este Grupo, a respeito de derivados líquidos de combustíveis fósseis.

O óleo bruto de xisto, como produzido pela PETROSIX é submetido a um pré-fracionamento onde o óleo combustível de xisto é separado de uma fração mais leve denominada nafta de xisto. A depender do grau de fracionamento, o óleo combustível de xisto poderá exibir baixa viscosidade e baixo teor de enxofre.

Quanto ao nafta de xisto, trata-se de um insumo disponível para aplicações na linha de solventes ou ser processado em refinaria fornecendo gasolina e GLP.

Os asfaltos obtidos do óleo de xisto têm propriedades adesivas mais acentuadas do que aqueles derivados do petróleo, podendo inclusive dispensar o usual emprego de

aditivos que melhoram a adesividade. Pavimentos contendo asfalto de óleo de xisto são extremamente resistentes ao deslocamento pela água - a principal causa de danos aos leitos asfaltados.

Associado às atividades de extração do xisto para processamento, ocorrem rejeitos minerais de amplas possibilidades de aproveitamento como a marga dolomítica conhecida como calxisto que vem sendo empregada como corretor de acidez para solos agriculturáveis. A região de São Mateus do Sul é tipicamente uma região agrícola de solos ácidos, de modo que a demanda regional é promissora e o consumo vem sendo bastante estimulado. A Figura 1 apresenta os vários produtos e subprodutos da industrialização do xisto (Anexo 4).

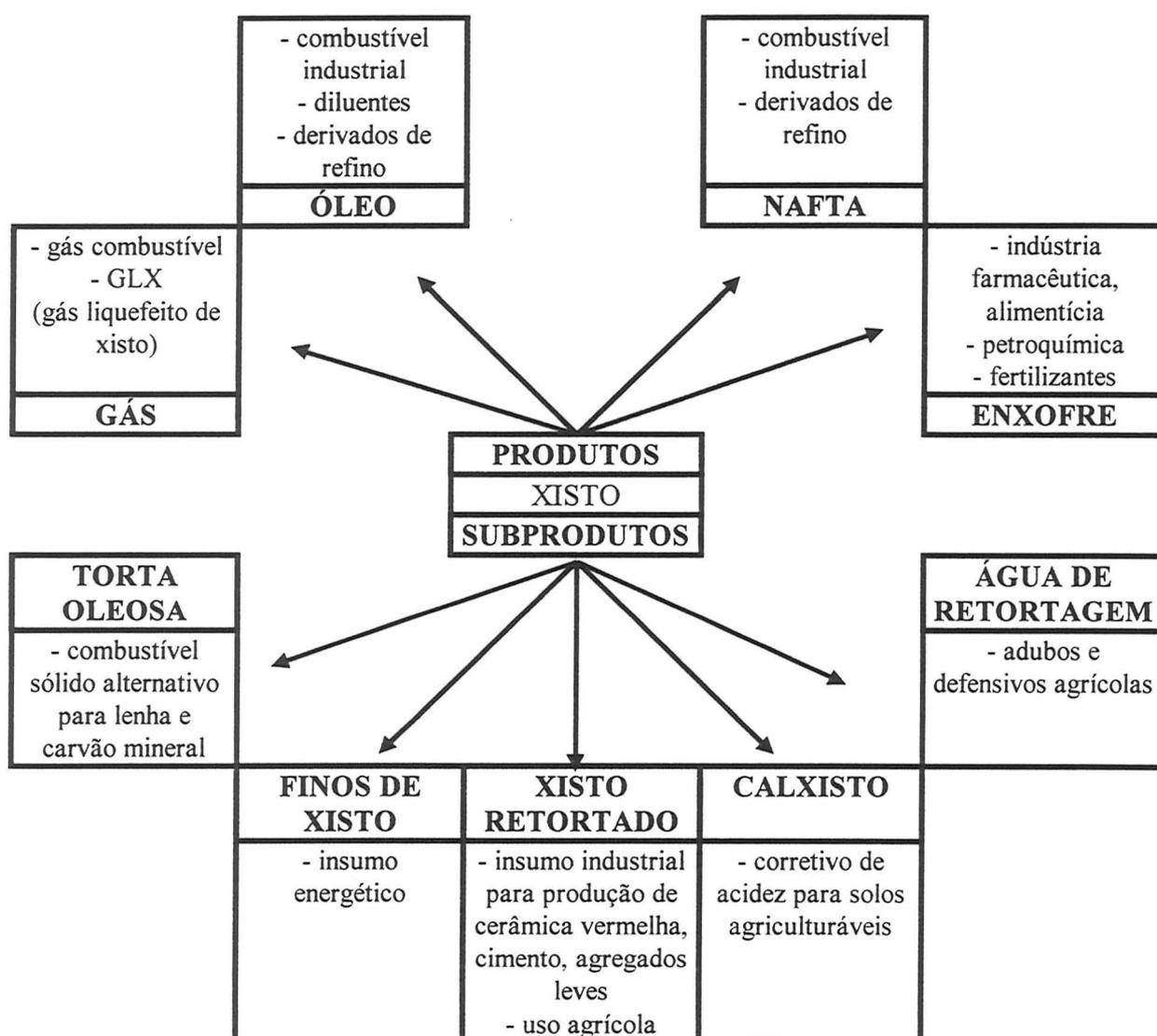


Figura 1: Produtos e Subprodutos da Industrialização do Xisto (ref. 1)

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) CARVÃO E XISTO: FORMAÇÃO

Carvão e xisto apresentam origens semelhantes sendo ambos rochas sedimentares moldadas durante um período de milhões de anos. O óleo de xisto é constituído por polímeros orgânicos complexos apresentando alto peso molecular. A matriz orgânica é um polímero tridimensional, insolúvel nos solventes orgânicos convencionais. Os depósitos de xisto foram formados em lagos e mares primitivos, pela lenta deposição de material orgânico e inorgânico que mais tarde foram compactados pela estagnação e evaporação da água. A geologia e a composição dos materiais orgânicos e inorgânicos do xisto, variam de acordo com a região do depósito. Se o material orgânico é arrastado de uma fonte terrestre para o lago ou mar, a rocha terá constituição semelhante à do carvão, fornecendo pequenas quantidades de óleo por pirólise (Anexo 4). Por outro lado, matrizes formadas nos próprios lagos e mares, fornecem grandes quantidades de óleo⁽²³⁾. A composição do carvão inclui uma parte inorgânica (minerais) e uma parte orgânica (macerais). Os macerais são divididos em três grupos principais: vitrinito, exinito e inertinito⁽²⁴⁾.

Os macerais são diferentes quanto à composição química e às formas cristalinas, visíveis com o auxílio de um microscópio óptico. Estas diferenças podem dar uma indicação da origem do carvão.

O carvão é considerado como um derivado de material vegetal que após a morte e degeneração bacteriana, foi depositado em terreno pantanoso. O material vegetal heterogêneo foi sujeito a aquecimento e foi pressionado pelo peso de várias camadas de terreno através dos anos. Como resultado destas condições geológicas ocorreu a carbonificação do mesmo. Condições mais severas e um aumento no tempo de carbonificação acarretam um aumento no “rank” (grau de evolução) do carvão. Em outras palavras, o “rank” do carvão está diretamente relacionado ao seu grau de carbonificação, o qual é dependente do tempo de maturação do carvão. O “rank” de um carvão pode ser indicativo não apenas de seu grau de carbonificação, mas também de sua idade⁽²⁵⁾.

Dependendo do tempo de carbonificação, o carvão pode ser classificado em :

- turfa
- lignito
- hulha (carvão sub-betuminoso e betuminoso)
- antracito

Os carvões brasileiros são classificados como sub-betuminosos (baixo “rank”), não apresentando características coqueificantes, tendo baixo teor de carbono fixo (matéria orgânica) e elevado teor de cinzas (matéria mineral)⁽²⁶⁾.

Algumas classes de carvão são subdivididas em subgrupos. Esta subdivisão é baseada no conteúdo de matéria orgânica volátil e no poder calorífico das amostras de carvão.

2.1.1) ESTRUTURA MOLECULAR DO CARVÃO

A despeito da heterogeneidade e dos vários tipos de carvão, muitos esforços foram feitos para elucidar sua estrutura molecular ⁽²⁷⁻³⁴⁾. O modelo aromático/hidroxiaromático é o geralmente aceito na atualidade (Figura 2). Neste modelo os carvões são basicamente compostos de unidades aromáticas e hidroxiaromáticas, com heteroátomos na forma de grupos funcionais. Parte dos heteroátomos também estão presentes na forma de sistemas de anéis aromáticos (heterocíclicos). As unidades estão ligadas, primeiramente por grupos metileno, oxigênio e enxôfre.

Algumas moléculas no carvão têm demonstrado ligações de hidrogênio na estrutura e são referidas como “fase móvel do carvão”. Estas moléculas podem ser removidas com extração em soxhlet, por exemplo.

Com o crescimento do “rank” do carvão, a contribuição relativa das unidades aromáticas do mesmo irá crescer também. Entretanto a contribuição relativa de grupos funcionais e alifáticos irá decrescer.

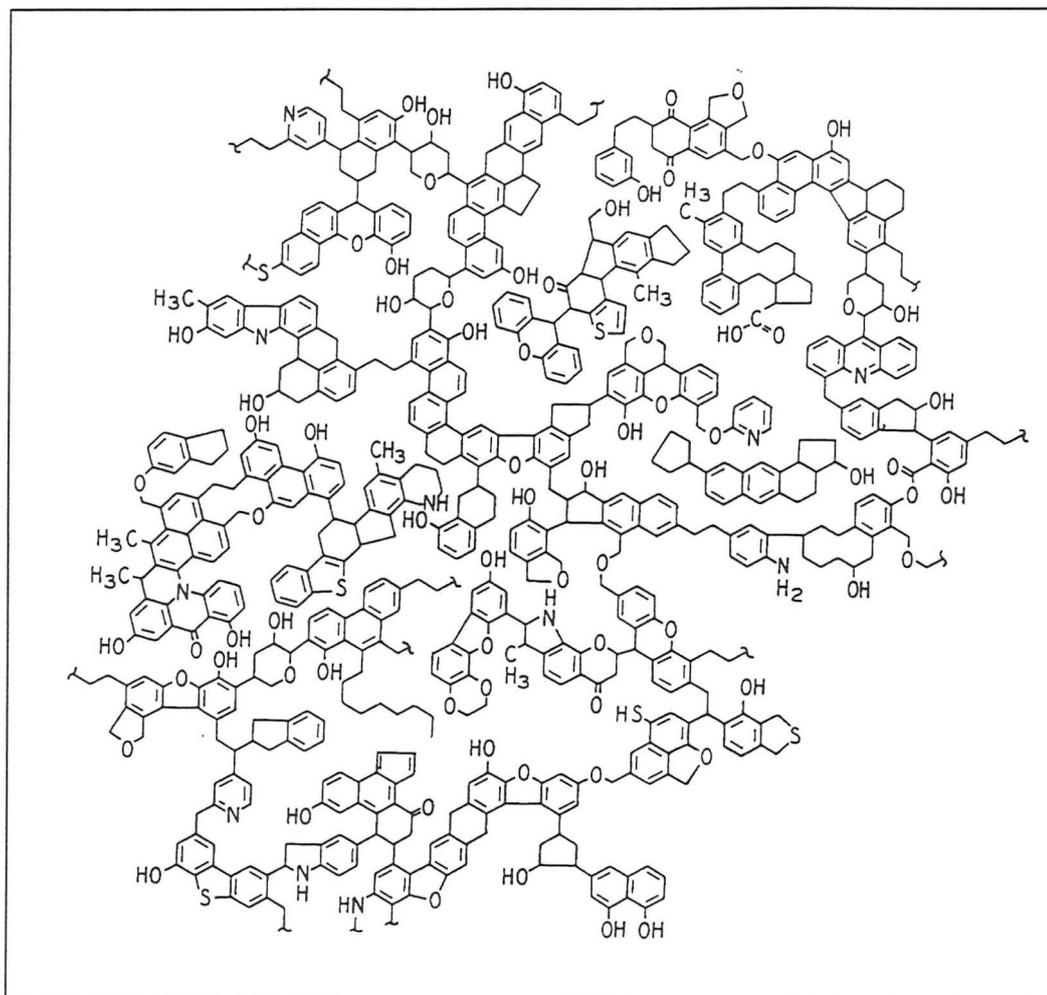


Figura 2: Modelo Hidroxiaromático do Carvão (ref.32)

2.1.2) PIRÓLISE DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

O termo pirólise é originado do grego antigo onde “pyros” significa fogo e “lysis” significa perda, quebra. Sendo assim, pirólise é sinônimo de decomposição por exposição ao calor, ou seja, destilação seca.

Quando aquecidos a temperaturas elevadas, em atmosfera inerte, carvão e xisto decompõem-se primeiramente em alcatrão de carvão e óleo de xisto, que mais tarde podem ser subfracionados em outros produtos (Figura 3).

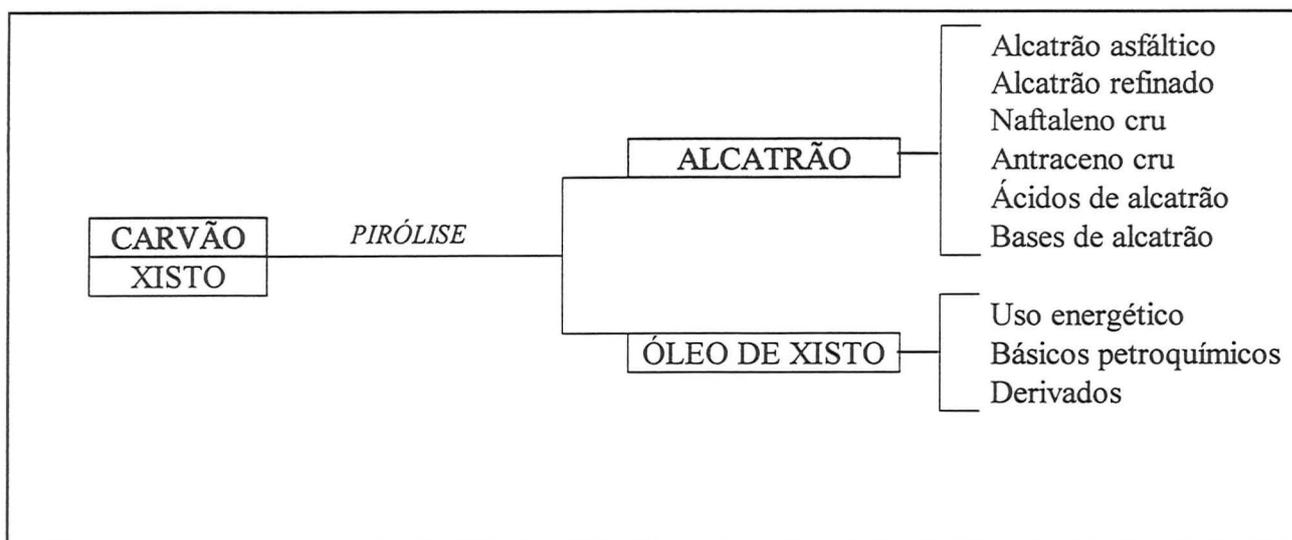


Figura 3: Produtos e Sub-Produtos da Pirólise de Carvão e Xisto (ref. 1, 3 e 4)

A pirólise do carvão é o mais importante aspecto da indústria carbonífera por que ela ocorre na grande maioria dos processos de conversão do carvão, tais como combustão, coqueificação, gaseificação, carbonização e liquefação.

As características das frações resultantes da pirólise do carvão são:

- Fração volátil rica em hidrogênio que consiste de gases, vapores e componentes do alcatrão.
- Fração condensável, rica em substâncias orgânicas, de diferentes funcionalidades, compondo o alcatrão.
- Fração sólida residual rica em carbono chamada coque ou semicoque (“char”). Os carvões do Rio Grande do Sul não formam coque, mas sim semi-coque.

A estrutura do carvão irá se decompor pela quebra das ligações menos estáveis tais como as pontes metilênicas, de oxigênio e do enxôfre, dentro das unidades aromáticas. O resultado destas quebras de ligações é a formação de um grande número de radicais livres, que podem desencadear reações secundárias com craqueamento e deposição de carbono. Alguns exemplos de radicais formados pela decomposição térmica de uma partícula de carvão e a estabilização destes radicais são apresentados na Figura 4.

A estabilização de um radical, via adição de hidrogênio, gera um componente volátil. Reações de polimerização e condensação ocorrem via recombinação dos radicais

voláteis e não-voláteis que resultam na formação da partícula sólida do coque ou semi-coque. Este resíduo sólido é enriquecido em carbono, mais aromático e mais poroso que a partícula original de carvão. Os produtos voláteis formados após a estabilização dos radicais podem, também, provocar reações secundárias na fase gasosa, se a temperatura for elevada.

A destilação destrutiva do carvão a temperaturas superiores a 450°C gera um líquido denso e escuro chamado alcatrão. O alcatrão de carvão é uma mistura complexa de compostos alifáticos, insaturados, cíclicos e aromáticos com uma grande variedade de massas molares.

Dependendo do nível de metamorfismo e condições de tratamento térmico do carvão (principalmente temperatura e tempo de permanência em uma zona quente) as proporções dos componentes de um determinado tipo de alcatrão podem variar. Por exemplo, alcatrões resultantes de coqueificações a altas temperaturas consistem basicamente de compostos aromáticos. Porém alcatrões obtidos a baixas temperaturas de coqueificação são principalmente alifáticos e naftênicos⁽³⁵⁾.

As três variáveis que influenciam na composição química do alcatrão são: o tipo de carvão (“rank”), a temperatura de processamento e o tipo de equipamento usado.

A combinação destas variáveis determina o rendimento e as características físicas e químicas do alcatrão produzido⁽²⁶⁾. Em geral, a natureza do alcatrão só é influenciada pelo “rank” do carvão quando se trabalha a baixas temperaturas. Sob temperatura elevada, a decomposição térmica não é afetada pelo tipo de carvão usado. De uma forma geral, os processos térmicos que têm no alcatrão um dos sub-produtos, operam a temperaturas elevadas.

2.2) ALCATRÃO DE CARVÃO E ÓLEO DE XISTO

Existe uma grande diferença entre o alcatrão de carvão obtido em processos de baixa temperatura e aquele obtido à alta temperatura. O alcatrão de baixa temperatura destila até 450°C, é marrom, pouco viscoso, contém olefinas, anéis naftênicos, parafinas, fenóis e piridinas, além de não apresentar quantidades consideráveis de homólogos do benzeno. Por outro lado, o alcatrão de alta temperatura, destila até 1100°C, é negro,

muito viscoso e contém piche, hidrocarbonetos homólogos do benzeno, naftalenos, antracenos e pequena quantidade de hidrocarbonetos saturados⁽²⁶⁾.

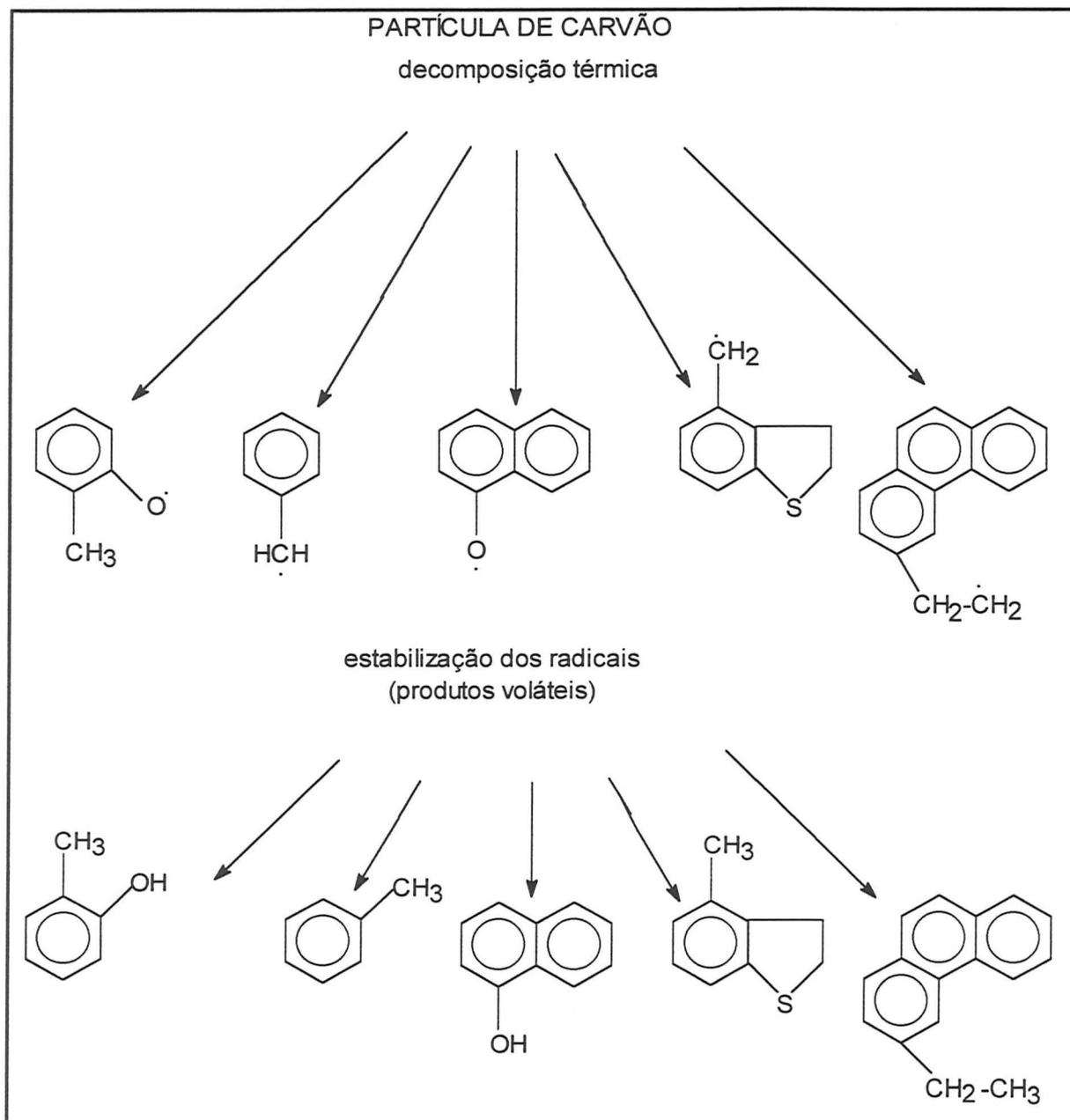


Figura 4: Reações e Processos que Ocorrem Durante a Pirólise da Partícula de Carvão (ref. 24).

Os carvões brasileiros, apesar das diferenças em relação aos europeus e americanos, apresentam-se altamente reativos para processos de obtenção de combustíveis líquidos ou gasosos e produtos químicos de interesse industrial, exigindo

para isso adaptações ou mesmo novas tecnologias para pirólise, em função do elevado teor de cinzas.

Do ponto de vista científico e industrial, a complexidade estrutural destes derivados líquidos de combustíveis fósseis é um desafio interessante, mas, por outro lado, causa enormes problemas tecnológicos quando de seu processamento por meios convencionais.

Um outro aspecto importante que se relaciona com estes combustíveis é o impacto ambiental de seu processamento.

Do ponto de vista da saúde humana, o primeiro caso concreto de câncer provocado por alcatrão de carvão remonta a 200 anos atrás⁽³⁶⁾ quando o físico inglês Sir Percival Pott, reconheceu o então chamado “Chimney sweeper’s cancer” que ocorria em muitos limpadores de chaminés ingleses, como decorrência do tipo de atividade desenvolvida por estes profissionais. Frequentemente praticando seu trabalho em chaminés estreitas, os trabalhadores tinham contato direto da pele com o alcatrão. Mais tarde investigações demonstraram que este tipo de câncer pode ser causado por hidrocarbonetos poliaromáticos presentes no alcatrão.

2.2.1) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ALCATRÃO DE CARVÃO E DO ÓLEO DE XISTO

O óleo de xisto natural não contém uma quantidade apreciável de compostos aromáticos. No entanto, através do aumento da temperatura no processo de pirólise, reações de aromatização são favorecidas, pois nestas condições os compostos aromáticos são termodinamicamente mais estáveis que os não aromáticos⁽³⁷⁾.

Da pirólise do xisto é obtida uma grande variedade de compostos, desde benzeno até poliaromáticos com quatro ou cinco anéis condensados. Pequenas cadeias laterais (metil ou etil) ligadas ao anel também são encontradas com frequência⁽³⁷⁾.

O óleo de xisto apresenta teores de oxigênio mais altos que o petróleo, contendo desta forma várias classes funcionais oxigenadas tais como: fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas, éteres, e furanos⁽³⁸⁾. A Tabela II apresenta as incidências das frações polares no alcatrão de carvão e no óleo de xisto, de acordo com os dados apresentados nas referências 1 e 26

Tabela II: Incidência das Frações Polares no Alcatrão de Carvão e no Óleo de Xisto (refs. 1 e 26)

Fração	Alcatrão	Xisto
polar	~45% (bases nitrogenadas e fenóis)	~5% (bases nitrogenadas) ~15%(fenóis e ácidos carboxílicos)
apolar	~55% (hidrocarbonetos)	~80% (hidrocarbonetos)

O primeiro obstáculo para desvendar a estrutura química de óleos derivados de combustíveis fósseis como o alcatrão de carvão e o óleo de xisto, reside na sua heterogeneidade e na sua solubilidade bastante restrita. Apenas uma pequena percentagem destes líquidos é solúvel em solventes orgânicos a temperaturas normais⁽³⁹⁾. As primeiras técnicas usadas com este propósito consistiam em métodos físicos, baseados na separação por ponto de ebulição ou por cristalização, ou métodos químicos, baseados na formação de derivados de alguns dos componentes da mistura. Estes dois processos não levavam a um grau de pureza aceitável, pois eram obtidos grupos de compostos com constantes físicas muito próximas (pontos de fusão, ebulição, etc...) ou, alternativamente, com caráter químico semelhante⁽²⁶⁾.

Muitas técnicas têm sido investigadas para quantificação de compostos orgânicos individuais no óleo de xisto. Os processos de extração ácido-base e a cromatografia líquida de alta resolução se destacaram como os melhores para fracionamento do óleo de xisto. Cromatografia a gás, cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas e cromatografia líquida de alta resolução são utilizadas como técnicas de quantificação de compostos orgânicos individuais empregando padrões adequados. Dados da literatura reportam resultados comparáveis obtidos por vários métodos de extração e quantificação⁽⁴⁰⁾.

2.2.2) EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (LLE)

Esta técnica é amplamente utilizada para o fracionamento, tanto de derivados líquidos de carvão^(39,41,42) quanto de óleo de xisto⁽⁴³⁾.

A forma mais comum de extração é efetuada com duas fases não miscíveis. A amostra é dissolvida em um solvente que é colocado em contato com outro solvente não miscível com o primeiro.

A razão de distribuição do soluto entre as duas fases é dada por:

$$D = [X]_A / [X]_B \quad \text{onde: } [X]_A = \text{concentração de X no solvente A.}$$
$$[X]_B = \text{concentração de X no solvente B.}$$

Em uma primeira aproximação, pode-se definir D como a razão de solubilidade para um dado soluto em dois solventes. A interação entre as moléculas e a possível formação de produtos por reações com o soluto, pode causar diferenças no sistema que não sejam as provocadas pela simples diferença de solubilidade. Dois solutos podem ser separados por uma dada dupla de solventes quando suas razões de distribuição forem diferentes⁽²⁶⁾.

Outro procedimento muito usado para o fracionamento líquido-líquido é o processo ABN⁽⁴⁴⁾ também usado como método de enriquecimento de traços em amostras aquosas⁽⁴⁵⁾. Este processo se baseia na separação de seus constituintes segundo suas características ácidas, básicas ou neutras. Através deste procedimento, uma certa quantidade de amostra é dissolvida em um solvente orgânico e submetida a uma extração com NaOH ou HCl aquoso.

Quando se usa NaOH, os componentes de caráter ácido (ácidos carboxílicos e fenóis, por exemplo) formam adutos com o álcali tornando-se mais solúveis na fração aquosa, podendo ser separados em funis de decantação. Quando se usa HCl ocorre um procedimento semelhante envolvendo as bases (compostos nitrogenados).

Os maiores problemas associados às extrações em fase líquida (tanto ABN quanto por solubilização) são:

- o elevado tempo de análise
- a possibilidade de grandes perdas de amostra
- a formação de emulsões estáveis
- a contaminação devido ao elevado número de passos experimentais.

2.2.3) EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A análise por solvente é um método frequentemente usado para caracterizar produtos sólidos e líquidos^(46,47). Através desta técnica é possível dividir quimicamente o alcatrão de carvão em três partes, de acordo com sua solubilidade: a porção solúvel em pentano ou hexano (óleos), a porção solúvel em benzeno ou tolueno mas insolúvel em pentano (asfaltenos) e a porção solúvel em piridina mas insolúvel em tolueno (pré-asfaltenos ou asfáltóis). Frequentemente usa-se o extrator soxhlet nas etapas de extração de frações mais pesadas do alcatrão.

Porém, estas classificações devem levar em conta que a solubilidade de uma substância não depende apenas de seu esqueleto carbono-hidrogênio e de sua funcionalidade química mas também de outras substâncias que podem atuar como co-solventes.

Desta forma, uma determinada substância pode ser classificada como óleo ou como asfalteno, dependendo da presença ou não de outras substâncias no alcatrão.

Sendo assim, uma completa definição operacional da fração denominada asfaltenos deve ser acompanhada por uma detalhada descrição do método de separação empregado em cada caso particular, principalmente se forem usadas misturas de solventes na solubilização da amostra.

Neste ponto deve-se deixar claro que as expressões solubilidade e solubilização são mais corretamente empregadas quando se trata de compostos puros, onde as quantidades de soluto e solvente podem ser expressas em unidades de concentração. O conceito de solubilidade perde seu rigor quando aplicado a misturas complexas. “Extratibilidade” seria uma expressão mais adequada para a referência à separação de

misturas complexas em frações, sendo adequadamente expressa em termos de fração ou percentual da amostra original.

Por outro lado, o uso de um solvente menos tóxico que o benzeno (tolueno, por exemplo) na análise de produtos da hidrogenação do carvão, produz pequena, e em alguns casos, influência insignificante na determinação de asfaltenos ou insolúveis.

Independentemente do tipo de solvente usado, da temperatura de extração ou da quantidade de amostra analisada, vários autores concordam com o fato de que as características químicas dos alcatrões são muito semelhantes.

Wilson e colaboradores⁽⁴⁸⁾ usaram um esquema de fracionamento por solvente para analisar produtos de liquefação de carvão antes e depois de hidrotreatamento. Esses autores divulgaram o ocorrência de policíclicos neutros, hidrocarbonetos aromáticos e compostos heterocíclicos aromáticos de enxôfre, nitrogênio e oxigênio.

2.2.4) FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO

O fracionamento usando cromatografia líquida (LC) tem sido muito usado para a análise de combustíveis fósseis (petróleo, óleo de xisto, etc.). Com o avanço gradual dos métodos de separação cromatográfica (tanto em fase gasosa quanto em fase líquida), a composição molecular destas substâncias vem sendo determinada com maior exatidão. Tanto a importância ambiental quanto o uso potencial de frações do alcatrão de carvão e do óleo de xisto como insumo na indústria, exigem estudos mais detalhados de sua composição.

Poder-se-ia dizer que o desenvolvimento da cromatografia líquida está intimamente associado ao desenvolvimento da indústria de derivados de petróleo. Inúmeros esquemas de fracionamento já foram descritos na literatura.

Schiller e Mathiason⁽⁴⁹⁾ divulgaram o desenvolvimento de um procedimento cromatográfico que emprega alumina neutra para fracionar uma grande variedade de derivados líquidos de carvão para análise por espectrometria de massas e outros métodos instrumentais. Os principais tipos de compostos investigados foram hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, benzofuranos, éteres, compostos nitrogenados e compostos hidroxilados.

Uma combinação de troca iônica e cromatografia de adsorção e coordenação foi empregada por Jewell e colaboradores⁽⁵⁰⁾ para a separação de destilados de petróleo. Este método também pode ser usado para separar produtos derivados de carvão em cinco frações: ácidos, bases, compostos neutros de nitrogênio, hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos. A mudança de um ou mais solventes durante a eluição de uma amostra, mesmo fixando-se a fase estacionária, pode alterar o número de frações obtidas a partir do alcatrão.

O SESC (Sequential Elution with Solvent Chromatography) desenvolvido por Malvina Farcasiu⁽⁴⁶⁾ é um dos processos cromatográficos mais usados para fracionamento de combustíveis fósseis, o qual produz, por meio de variação na polaridade do solvente, nove frações do alcatrão de carvão.

O método proposto por Lanças e colaboradores⁽⁵¹⁾, denominado PLC-8 vêm sendo aplicado a carvões brasileiros. Este método propõe, também, o uso de sílica gel como fase estacionária e uma sequência de eluentes com polaridade crescente. Neste método ocorre certa superposição de frações dependendo do tipo de derivado de carvão usado⁽⁵¹⁾.

Muitas técnicas mistas envolvendo extração líquido-líquido e cromatografia líquida têm sido desenvolvidas. O grupo de análise orgânica do National Bureau of Standards isolou óleos neutros, ácidos e bases usando um método de extração por solvente, seguido de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e análise por cromatografia gasosa para separar e identificar compostos orgânicos individualmente em combustíveis sintéticos⁽⁵²⁾.

O grupo analítico do Oak Ridge National Laboratory tem desenvolvido um esquema de fracionamento usando extração ácido-base seguida de cromatografia sólido-líquido em Sephadex LH-20, ácido silícico e alumina básica. Eles reportaram a separação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos assim como heterocíclicos nitrogenados e compostos poliaromáticos⁽⁵²⁾.

2.2.5) COMPOSTOS CARACTERÍSTICOS DO ALCATRÃO DE CARVÃO

A Tabela III apresenta alguns compostos identificados em alcatrões de carvão. Os produtos obtidos a partir do carvão podem ser divididos em dois grupos principais: as matérias brutas e os produtos químicos. As principais matérias brutas são os óleos para a preservação da madeira, o asfalto e o piche, enquanto que, entre os principais produtos químicos isoláveis a partir do alcatrão, estão os hidrocarbonetos aromáticos (homólogos do benzeno, naftaleno, fenantreno, antraceno e poliaromáticos), as bases nitrogenadas (“tar bases”) e os ácidos, principalmente fenóis (“tar acids”).

TABELA III: Compostos Identificados em Alcatrão de Carvão (ref.23)

Compostos	Percentual em massa
benzeno e tolueno ^a	0,3
indeno ^a	0,6
xilenos, cumenos e isômeros ^a	1,1
naftaleno ^b	10,0
metil-naftalenos ^b	7,6
acenafteno ^b	1,4
fluoreno ^b	1,6
compostos não identificados ^b	2,2
fenantreno ^c	4,0
antraceno ^c	1,1
carbazóis ^c	2,3
compostos não identificados ^c	5,4
fenol	0,7
homólogos do fenol	1,5
bases do alcatrão	2,3
substâncias resinosas	5,3
graxas	6,4
sólidos amarelos	0,6
piche	44,7

a: óleo leve; b: óleo intermediário e pesado; c: óleo antracênico

2.3) FENÓIS, MEIO-AMBIENTE E SAÚDE HUMANA

Os fenóis, apesar de exercerem um importante papel a nível econômico (servindo de matéria-prima para tintas, corantes, resinas fenólicas e medicamentos, por exemplo) também são apontados como co-carcinógenos importantes⁽⁵³⁾. Durante o início da

industrialização do alcatrão da hulha (Europa, século XIX), foram descritos casos de câncer ocupacional. Em 1915, Yamagiwa e Ichikawa descobriram que o alcatrão provoca câncer na pele de coelhos⁽⁵³⁾.

Co-carcinógenos são substâncias que apresentam pouca ou nenhuma atividade carcinogênica, mas aumentam consideravelmente o efeito de um carcinógeno secundário ou pró-carcinógeno (substância que não origina tumores nos locais de introdução mas em pontos remotos e, algumas vezes em órgãos específicos)⁽⁵³⁾.

A importância de co-carcinógenos como os fenóis, é maior do que normalmente lhes é atribuída, uma vez que alguns cânceres humanos, devido à exposição a certos tipos de materiais, podem resultar de pequenas quantidades de carcinógenos primários (provocam câncer em animais no ponto de aplicação) e relativamente maior quantidade de co-carcinógenos⁽⁵³⁾.

A maior parte do fenol presente no meio ambiente é de origem antropogênica. A formação de fenóis em combustíveis fósseis ocorre durante a decomposição natural de materiais orgânicos. Algumas fontes são a produção e o uso dos fenóis e seus derivados, especialmente plásticos fenólicos, gases de escape de automóveis, queima de lenha e fumo. Outra fonte potencial é a degradação atmosférica do benzeno por influência da luz. Os derivados de benzeno e de fenol podem, mediante uma conversão *in vivo*, constituir uma fonte de exposição humana endógena ao fenol.

As principais emissões de fenol vão para o ar. A maior parte do fenol existente na atmosfera se degrada mediante reações fotoquímicas gerando dihidroxibenzenos, nitrofenóis e produtos de ruptura de anel com meia-vida estimada em 4 ou 5 horas. A maior parte desaparece do ar por deposição hídrica (chuva). Presume-se que o fenol se difunde no solo, porém, o pH deste pode influenciar em seu transporte e reatividade.

Não se dispõe de dados precisos sobre níveis atmosféricos de fenol. Os níveis urbanos e suburbanos oscilam entre 0,1 e 8 microgramas/m³ ⁽⁵⁴⁾. Entretanto, as zonas próximas aos focos de emissão (indústrias) alcançam magnitudes cem vezes maiores. Fenóis foram detectados em águas de chuvas e subterrâneas, porém os dados existentes são muito escassos. A exposição profissional ao fenol pode ter lugar durante a produção do mesmo e de seus derivados (aplicação de resinas fenólicas nas indústrias madeireira e siderúrgica). A concentração mais alta foi registrada em trabalhadores da antiga União

Soviética (até 88 mg/m³) que apagavam o coque com águas residuais que continham fenol. A maior parte das concentrações notificadas não passam dos 19 mg/m³.

Para a população em geral, o fumo dos cigarros e os alimentos defumados constituem as fontes de exposição ao fenol mais importantes, sem contar com a exposição através do ar. A contaminação através da água potável e dos alimentos contaminados provavelmente é baixa, uma vez que o fenol tem odor e gosto desagradáveis o que, na maior parte das vezes, provoca o rechaço do consumidor.

O fenol é absorvido rapidamente por todas as vias de exposição. Através da absorção, a substância se distribui rapidamente por todos os tecidos.

O fenol absorvido se combina principalmente com o ácido glucurônico e, em menor escala, se hidroxila em pirocatequina e hidroquinona. Existe conjugação, também, com os fosfatos. A formação de metabólitos reativos (4,4-bifenol e difenoquinona) foi demonstrada em estudos *in vitro* com neutrófilos e leucócitos humanos ativados⁽⁵⁴⁾.

O fígado, os pulmões e a mucosa gastrointestinal, constituem os sítios mais importantes do metabolismo fenólico. A função relativa desempenhada por este tecidos depende da via de administração e da dose administrada.

Estudos *in vivo* e *in vitro* têm demonstrado a união covalente do fenol com as proteínas tisulares e plasmáticas. Alguns metabólitos fenólicos se unem às proteínas⁽⁵⁴⁾.

Existem notificações de uma larga série de efeitos adversos no ser humano resultantes da exposição ao fenol por via cutânea, oral ou intravenosa⁽⁵⁴⁾. Os efeitos locais da exposição cutânea vão desde o embranquecimento indolor da região atingida até a corrosão e necrose profunda. Entre os efeitos sistêmicos, cabe citar disritmias, acidosis metabólica, hiperventilação, insuficiência renal aguda, lesões renais, urina escura, metahemoglobinemia, transtornos neurológicos (inclusive convulsões), choque cardiovascular, coma e morte. A dose mínima reportada como causadora de morte em um ser humano é de 4,8 g por ingestão. A morte, neste caso, ocorreu em menos de dez minutos⁽⁵⁴⁾.

Há muito tempo se reconhece a possibilidade de envenenamento por inalação de vapores de fenol, porém não se têm reportado casos mortais relacionados com esta via de exposição. Os sintomas associados à inalação de fenol consistem, entre outros, em anorexia, perda de peso, dor de cabeça, vertigem, salivação e urina escura.

Os dados sobre a carcinogenicidade do fenol em seres humanos são, ainda, insuficientes.

Os fatores de bioconcentração de fenol em diversos tipos de organismos aquáticos são, em geral, muito baixos (menores do que 10 mg /litro), ainda que sejam notificados também alguns valores mais altos (até 2.200 mg/litro). Desta forma não se prevê que a bioacumulação de fenol seja significativa⁽⁵⁴⁾.

O transporte de fenol entre os diversos ambientes se produz, principalmente por deposição hídrica e filtração através do solo. Em geral é pouco provável que o composto persista no meio-ambiente. A escassez de dados sobre a exposição não permite avaliar o risco que representa o fenol para os ecossistemas tanto aquáticos quanto terrestres.

A população em geral está exposta ao fenol por inalação. A exposição repetida, por via oral pode produzir-se pelo consumo de alimentos defumados ou de água potável.

Não existem dados suficientes para determinar o grau de exposição da população em geral. Porém, pode-se calcular a quantidade máxima ingerida diariamente. Baseando-se na “pior das hipóteses” se pode realizar uma estimativa supondo que um indivíduo estará exposto ao grau máximo de fenol mediante inalação contínua de ar intensamente contaminado acompanhada por um consumo frequente de produtos alimentícios defumados e de água que contenha fenol até os níveis de percepção para o gosto. No total, a ingestão máxima de fenol em um indivíduo de 70 kg se calcula em 0,1 mg/kg de peso corporal/dia que está abaixo dos limites considerados perigosos à saúde⁽⁵⁴⁾.

São motivos de preocupação algumas indicações de que o fenol poderia ser genotóxico e a falta de dados suficientes para descartar com segurança a possibilidade de carcinogenicidade deste composto. Esta avaliação deve manter-se sujeita à verificação periódica.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE

FENÓIS

Muitas são as técnicas de extração e análise de fenóis aplicáveis a amostras complexas, entretanto, as técnicas de extração, fracionamento e análise que mais se aplicam aos fenóis em combustíveis fósseis, como já foi visto no capítulo anterior, são procedimentos cromatográficos.

Entre estes, na etapa preparativa de extração e fracionamento, aqueles que fazem uso das propriedades ácidas do grupo hidroxila no fenol parecem destacar-se dos demais, pela sua seletividade. Esta técnica segue os princípios básicos da Cromatografia Líquida de Troca Iônica.

O procedimento que resulta na melhor forma de análise dos fenóis extraídos e isolados da amostra original, é também um processo cromatográfico, a Cromatografia em Fase Gasosa com Coluna Capilar, pelo seu elevado poder de separação. Entretanto, para que se possa realizar as análises qualitativa e quantitativa dos fenóis, é necessário o uso acoplado desta técnica à Espectrometria de Massas, que é uma das melhores técnicas de identificação de compostos orgânicos e a que melhor se adapta ao acoplamento com a Cromatografia Gasosa.

A análise de fenóis tem sido alvo de métodos analíticos que vão desde a destilação e extração até a titulação gravimétrica, principalmente com bromo e iodo, entre outras.

Entre os métodos eletroquímicos, a voltametria é empregada com maior frequência, especialmente para determinação de, por exemplo, catecolamina e compostos fenólicos na urina. Já a polarografia é desvantajosa, principalmente para nitrofenóis, que não podem ser reduzidos no eletrodo de mercúrio⁽⁶¹⁾.

Eletrodos ion-seletivos são utilizados nas titulações potenciométricas de fenóis. Porém, nos últimos anos, a popularização de métodos instrumentais tornou as análises mais rápidas e enormemente mais sensíveis.

Os métodos ópticos são amplamente usados, sendo o método padrão para determinação de fenóis baseado na formação de derivados coloridos, pela reação com 4-amino-antipirina⁽⁶¹⁾. Este método, apesar de ser muito sensível, permite apenas a determinação de fenóis totais. Além disso, fenóis para-substituídos não reagem⁽⁶²⁾ e, portanto, não são detectados.

Análises estruturais de misturas complexas como petróleo e alcatrão de carvão podem ser executadas com alta eficiência por métodos espectroscópicos tais como

Infravermelho^(63,64), Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.) de Carbono-13 (¹³C), de Próton (¹H)⁽⁴¹⁾ e de Flúor-19 (¹⁹F)⁽⁶⁵⁾. Tais métodos fornecem informações sobre as associações entre as moléculas de fenóis, sobre a existência de ligações inter ou intramoleculares e sobre as forças das ligações de hidrogênio que são extremamente comuns nestes compostos. Estas informações auxiliam na interpretação e previsão de comportamentos das moléculas em vários meios, além de contribuir para a elucidação da reatividade das substâncias e suas interações com a fase estacionária nas separações cromatográficas.

Embora métodos físicos de identificação citados anteriormente tenham experimentado um grande impulso nos últimos anos, ainda apresentam a dificuldade de que a amostra a ser analisada deve apresentar um certo grau de pureza, para que o método seja efetivo⁽⁶⁶⁾. De fato, seja qual for o método de análise utilizado na elucidação de uma determinada estrutura, este deve ser precedido por um processo de separação eficiente, estando as técnicas de separação cromatográfica entre as que melhores resultados apresentam.

Neste sentido, serão discutidos neste capítulo, alguns aspectos gerais destas técnicas analíticas aplicadas ao estudo de combustíveis fósseis, em especial aos fenóis.

3.1) CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA (IEC)

Cromatografia líquida preparativa (PLC) é o estágio da análise de uma mistura onde os compostos de interesse são separados do restante da amostra usando para isso as suas semelhanças de funcionalidade, massa molecular, número de anéis, etc.

A cromatografia de troca iônica (IEC) pode ser utilizada para este fim, usando-se uma coluna com fase estacionária adequada às intenções da análise. A IEC é um caso especial de cromatografia sólido-líquido⁽⁵⁵⁾. Uma coluna trocadora de cátions é usada para separar misturas de cátions enquanto que uma coluna trocadora de ânions é usada para separar misturas de ânions. A fase estacionária consiste de um material contendo íons que podem ser substituídos por íons presentes na fase móvel líquida. A Tabela IV apresenta alguns tipos de fase estacionária para cromatografia de troca iônica.

Tabela IV: Resinas de Troca Iônica Mais Comuns (ref. 56)

Tipo	Composição	Nome comercial	Capacidade de troca (meq/mL)
	poliestireno-DVB ^a com grupo ácido sulfônico	Dowex 50; Amberlite IR-200; Ionac C-242	1,7-2,0
catiônica forte	grãos de polímero poroso com grupo ácido sulfônico	Aminex A7	
	grãos de vidro cobertos por polímero com grupo ácido sulfônico	Zipax SCX	
catiônica fraca	ácido metacrílico (grupo ácido carboxílico)	Amberlite IRC-50	3,5-4,0
aniônica forte	poliestireno-DVB com grupo amônio quaternário, grão de polímero poroso com grupo amônio quaternário	Dowex 1; Amberlite IRA-900; Aminex A-28	1,0-1,4
aniônica fraca	poliestireno DVB com poliamina; sílica gel porosa; siloxano; ligado à amina primária	Dowex 3; Amberlite IRA-93; Micropak-NH ₂	1,2-2,0

a: divinilbenzeno

Existem alguns minerais naturais, como as argilas e zeolitos, que atuam como trocadores de íons. Eles consistem de redes aniônicas de aluminossilicato que são balanceadas por íons alcalinos, como o sódio, por exemplo.

Ainda que trocadores de íons minerais sejam utilizáveis no amaciamento da água, suas propriedades podem variar de acordo com a amostra, o que invalida sua aplicação para propósitos analíticos. Nestes casos, trocadores iônicos sintéticos têm preferência e podem ser adquiridos com propriedades específicas para resolver um determinado problema analítico. A resina trocadora de íons é produzida por reações de polimerização, da mesma forma que os plásticos e outros polímeros.

3.1.1) FATORES QUE MELHORAM O DESEMPENHO DA IEC

- Aumento da carga do íon a ser trocado.
- Decréscimo do raio iônico do íon hidratado.
- Grande entrecruzamento da resina.
- Presença de efeitos de adsorção, assim como alguns íons orgânicos de alta massa molecular.

O primeiro fator demonstra que os amaciantes de água funcionam bem por que os íons que tornam a água dura são bivalentes (+2) enquanto que as resinas (ou minerais trocadores de íons) contém íons monovalentes (+1). O segundo fator se torna importante quando íons de características químicas similares, como os terras raras e os actnídeos devem ser separados.

Como o coeficiente de distribuição (K_D) aumenta, o íon irá eluir da coluna mais lentamente de forma que, para uma série de íons metálicos similares, estes irão eluir na ordem inversa do raio iônico (os maiores primeiro).

3.1.2) PRINCÍPIOS DA TROCA IÔNICA

Resinas poliméricas trocadoras de íons podem ser classificadas como microporosas ou macroporosas⁽⁵⁶⁾. Em contato com uma solução aquosa, ambos os tipos de resina absorvem uma considerável quantidade de água, dentro do grão da resina. Isto é parcialmente atribuído à presença de um grupo funcional polar na resina: grupos sulfato, para resinas trocadoras de cátions e grupos amônio quaternário para resinas trocadoras de ânions. As resinas microporosas incham e formam um gel quando hidratadas. As resinas macroporosas são mais entrecruzadas contendo um grande número de esferas poliméricas dentro de cada grão de resina. Entre estas microesferas existem muitos poros e canais que se enchem de água quando a resina é posta em contato com uma solução aquosa. As resinas macroporosas geralmente incham menos que as microporosas.

O grupo $-\text{SO}_3^-$ encontra-se quimicamente ligado aos anéis benzênicos do polímero, apresentando baixa ou mesmo nenhuma mobilidade. O contra-íon H^+ contudo está ligado eletrostaticamente ao grupo negativo sulfato mas está livre para se mover dentro dos canais preenchidos pela água, dentro da resina.

A troca iônica ocorre quando um cátion da solução externa penetra na resina e o íon hidrogênio desloca-se para fora da mesma. Esta troca acontece com íons H^+ nas partes interna e externa da resina. Se o cátion externo apresenta carga +2, dois íons hidrogênio abandonam a resina para cada cátion que entra para que a neutralidade elétrica seja preservada.

A entrada de ânions da solução externa na resina trocadora de cátions é impedida por uma barreira de grupos $-\text{SO}_3^-$ fixos. A carga negativa dos íons repele os ânions da solução externa. Espécies moleculares hidrofílicas na solução da amostra podem entrar e sair dos grãos da resina trocadora de íons sem ser afetadas por esta barreira de ânions. Moléculas hidrofóbicas também podem penetrar na resina, porém estas tendem a permanecer no interior do grão por ação das forças de Van der Waals do polímero (especialmente os anéis benzênicos).

O interior de resinas trocadoras de ânions também é hidratado. Cátions da solução da amostra são impedidos de penetrar no grão pela carga positiva dos grupos amônio quaternários fixos, mas ânions da solução externa podem ser trocados por ânions móveis da fase estacionária. Bases hidrofílicas e outras espécies moleculares podem entrar e sair dos canais aquosos da resina. A Figura 5 apresenta a estrutura de uma resina aniônica.

Em uma mistura de íons, a separação é feita com base nas diferentes afinidades que cada íon presente na amostra tem com os sítios trocadores da fase estacionária.

Este método já foi aplicado no isolamento de compostos nitrogenados em produtos leves (p.e. $<180^\circ\text{C}$) do petróleo^(57,58).

Uma forma alternativa à tradicional troca iônica é a cromatografia tendo como fase estacionária adsorventes com a superfície modificada.

Schmitter e colaboradores⁽⁵⁹⁾ empregaram a técnica de separação cromatográfica, em escala preparativa, utilizando sílica modificada com KOH como fase estacionária, para a obtenção de ácidos e derivados de petróleo (asfalto).

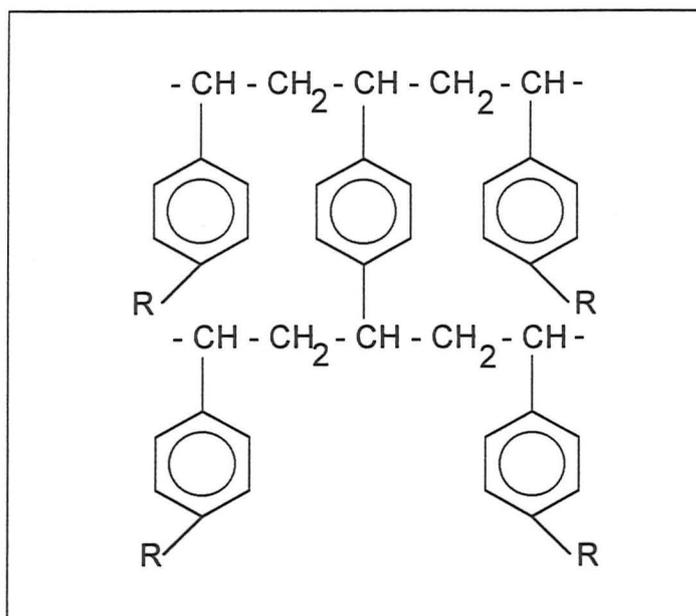


Figura 5: Estrutura de Uma Resina Aniônica. [R é o Grupo $-N(\text{Me})_2\text{H}^+\cdot\text{Cl}^-$]

Basicamente, o processo consiste em depositar uma determinada massa de amostra no topo de uma coluna de vidro previamente empacotada com uma emulsão de sílica modificada com KOH em isopropanol e, em seguida fazer passar pela coluna uma série de solventes para isolar os compostos ácidos (no caso, os ácidos carboxílicos).

A eficiência da fase estacionária, nesta técnica, se deve ao fato de que, presumivelmente, todo hidróxido de potássio reage para formar silicato de potássio (sal de caráter básico) possibilitando assim, a retenção dos ácidos. As frações básica e neutra são eluídas da coluna cromatográfica com clorofórmio, enquanto que os ácidos são recuperados pela eluição de uma solução de ácido fórmico em éter etílico.

O método se mostrou eficiente para a retenção de ácidos fortes, como o ácido benzóico, por exemplo, e mesmo ácidos fracos como os fenóis também apresentaram retenção significativa⁽⁵⁹⁾.

Este método modificado (tratando a sílica com HCl ao invés de KOH), foi utilizado para isolar bases nitrogenadas de derivados de petróleo⁽⁵⁹⁾.

O emprego de alumina como fase estacionária, em lugar de sílica, também tem sido descrito na literatura⁽⁶⁰⁾.

3.2) CROMATOGRAFIA A GÁS (GC)

Os recentes avanços das técnicas analíticas instrumentais, aliados à simplicidade, rapidez e precisão da cromatografia a gás, tornaram-na uma das técnicas mais difundidas para análises químicas quer seja na indústria ou nos laboratórios de pesquisa científica.

Vários autores destacam a cromatografia a gás como ferramenta analítica de extrema utilidade na análise de misturas complexas como, por exemplo, combustíveis sintéticos⁽⁵²⁾, na melhora da caracterização de produtos da destilação do alcatrão⁽⁶⁷⁾ na determinação de atividade mutagênica de produtos da liquefação do carvão⁽⁶⁸⁾ e no estudo de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos na fumaça de cigarros e marijuana⁽⁶⁹⁾.

Também na análise ambiental, a cromatografia é a técnica mais rápida e eficiente para a separação dos componentes de um dado sistema⁽⁷⁰⁾.

A cromatografia em fase gasosa tem sido aplicada na determinação de quantidades de gases, moléculas orgânicas complexas, pesticidas e alguns metais e ânions, que vão do macro ao sub-picograma. Este método tem aplicabilidade praticamente universal, é rápido (usualmente na ordem de alguns minutos por amostra) e é extremamente sensível, podendo detectar de subnanogramas (10^{-9}) a subpicogramas (10^{-12}).

Evidentemente, a cromatografia a gás, assim como qualquer outro método analítico, não é capaz de responder a todas as perguntas, quando se trata da identificação de uma determinada substância (o potenciômetro ainda é absoluto quando se tratar de medidas de acidez). Entretanto não há como negar que a contribuição que ela pode dar na análise de uma substância desconhecida ou mesmo de uma mistura complexa de substâncias é indispensável.

A técnica de GC fornece um meio rápido e fácil para determinar o número de componentes de uma mistura, a presença de impurezas em uma substância e, muitas vezes, o esclarecimento em uma primeira aproximação, sobre a identidade de um composto⁽⁷¹⁾.

3.2.1.) CROMATOGRAFIA A GÁS DE FENÓIS

A alta polaridade e baixa pressão de vapor à temperatura ambiente dos fenóis faz com que sua análise por GC leve à obtenção de picos cromatográficos com desvio acentuado da forma Gaussiana ideal, ou seja, picos assimétricos em função da formação de caudas e da dificuldade de vaporização da amostra no injetor. As caudas são provocadas por interações dos grupamentos hidroxílicos dos fenóis com sítios ativos do sistema cromatográfico. No caso de colunas empacotadas, a maior parte destes sítios ativos está localizada no suporte. Contudo, colunas capilares também podem apresentar sítios ativos em suas paredes, que permitem a formação de caudas pela adsorção seletiva. Injetores e detectores são outros pontos passíveis de localização de sítios ativos.

Na literatura são encontrados muitos métodos para análise de fenóis por GC convencional. Aqueles de menor massa molecular e mais voláteis podem ser separados diretamente sem pré-tratamentos, enquanto que os mais pesados, especialmente fenóis polihidroxilados, precisam em geral ser derivatizados antes da análise⁽⁷²⁾.

3.2.1.1) DERIVATIZAÇÃO

Análises de misturas complexas são rotineiramente realizadas através de destilação ou por GC. O último método oferece a vantagem de separações baseadas tanto no ponto de ebulição (pelo uso de substratos não polares) quanto no impedimento estérico nas posições adjacentes a grupos funcionais (pelo uso de substratos polares)⁽⁶¹⁾.

As características químicas dos compostos fenólicos citadas em 3.2.1, dificultam sua análise direta por GC. A derivatização destes compostos, antes da análise cromatográfica permite, na maioria dos casos, solucionar problemas desta natureza. As principais vantagens da derivatização são:

- Aumentar a volatilidade da amostra;
- Reduzir a degradação da amostra pelo aumento de sua estabilidade térmica;
- Aumentar a resposta do detector através da incorporação de grupos funcionais às moléculas, para os quais o detector específico possui maior sensibilidade; e
- Melhorar a separação e reduzir caudas.

Análise de misturas de compostos homólogos do fenol, são rotineiramente realizadas fazendo uso de rotas derivatizantes.

Os métodos de derivatização podem ser classificados em três grupos básicos, dependendo do tipo de reagente usado na reação:

a) Silanização

É a técnica atualmente mais usada e envolve a substituição de um hidrogênio ácido por uma molécula com um grupo alquilsilano, como $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, por exemplo.

Os derivados são, geralmente, menos polares, mais voláteis e termicamente mais estáveis. Os agentes silanizantes mais usados são: trimetilclorosilano (TMS)^(72,73), Hexametildisilazano (HMDS)⁽⁷⁴⁾, Bis trimetilsililtrifluor acetamida (BSTFA) e Bis trimetilsilil acetamida (BSA)⁽⁷⁵⁾.

b) Acilação

É usada para formar derivados de perfluoracil, como trifluoracetil a partir de anidrido trifluoracético⁽⁷⁶⁾ de fenóis, principalmente visando uma melhora no desempenho do detector por captura de elétrons (ECD). Uma maior volatilidade também é obtida por acilação (Figura 6).

N-fluoracil-imidazóis reagem bem com fenóis, com a vantagem de não produzirem ácidos como sub-produtos, os quais poderiam hidrolizar os produtos principais.

c) Alquilação

Trata-se de uma adição de um grupo alquila ao grupo funcional da molécula⁽⁵⁸⁾. No caso dos fenóis, o brometo de pentafluorbenzoíla é bastante usado para análise via ECD (Figura 7).

Existe ampla documentação na literatura sobre aplicações de reações de derivatização nos mais diferentes campos da análise por cromatografia. Podem ser

citados como exemplos, a cromatografia gás-líquido de trimetilsilil derivados de açúcares e substâncias relacionadas⁽⁷⁷⁾, a determinação de fenóis em sistemas bifásicos por pentafluorbenzilação⁽⁷⁸⁾, a determinação de fenóis como benzil-ésteres com cloreto de benzildimetilfenilamônio⁽⁷⁹⁾, a determinação de fenóis como trifluoroacetato ésteres em combustíveis⁽⁷⁶⁾ e a determinação de flavonóides e agliconas naturais como metil e trimetilsilil derivados de fenóis⁽⁷³⁾.

No caso específico dos produtos do tratamento térmico do carvão, as informações sobre a exata natureza dos compostos fenólicos ainda são incompletas, especialmente nas frações de alto ponto de ebulição⁽⁸⁰⁾. A polaridade dos compostos hidroxilados, sua baixa volatilidade e a similaridade de comportamento cromatográfico dos isômeros requer uma aparelhagem de cromatografia a gás de alta resolução, com uma coluna contendo uma fase estacionária bastante seletiva e termicamente estável. Além disso, o suporte deve ser completamente inerte para prevenir a formação de picos com cauda.

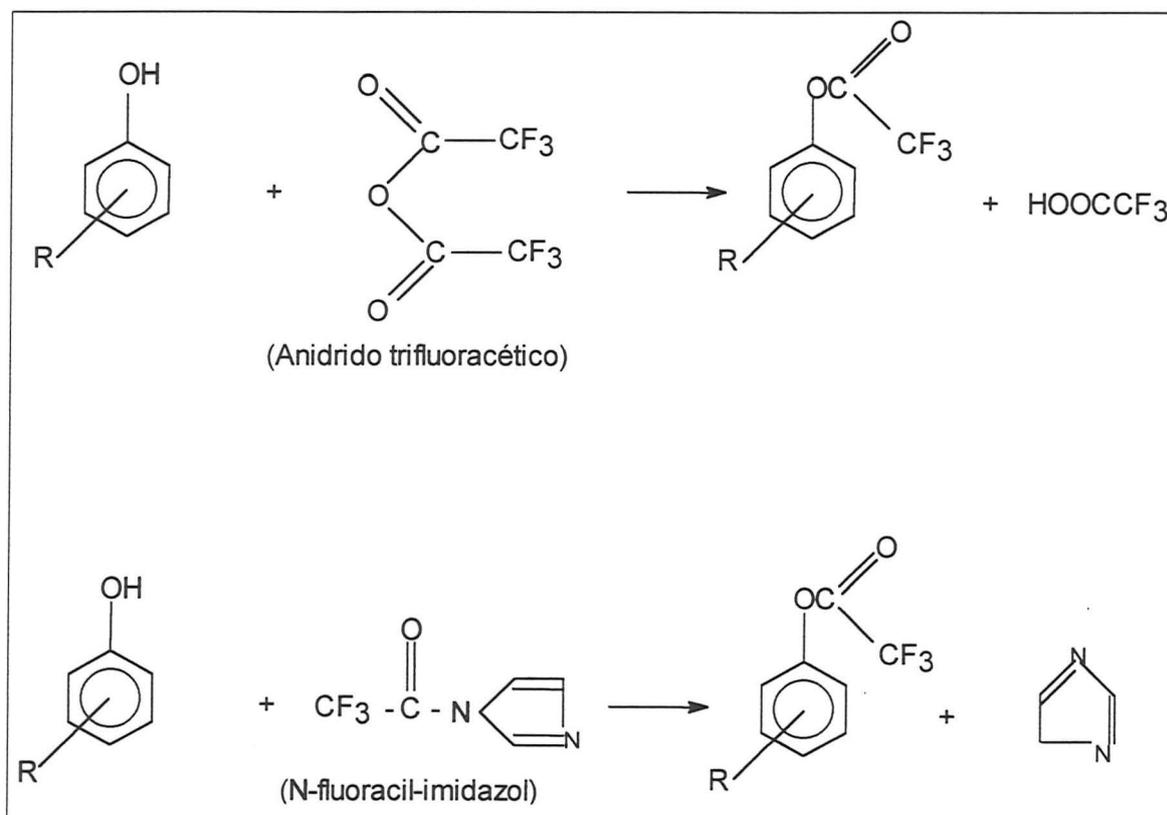


Figura 6: Acilação de Fenóis com Anidrido Trifluoroacético e N-fluoracil-imidazol (ref. 62)

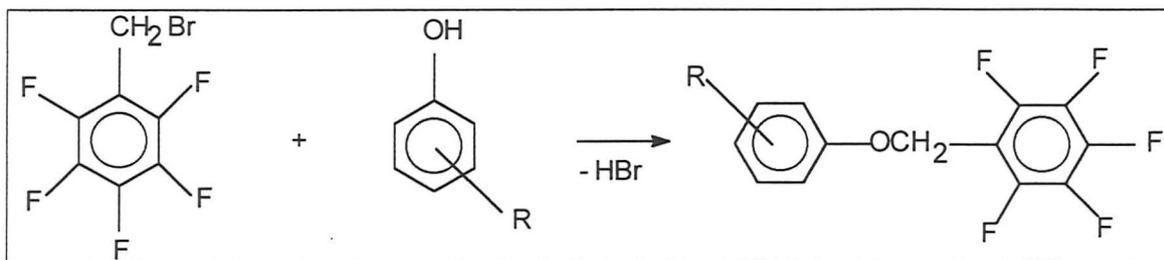


Figura 7: Alquilação de Fenóis com Brometo de Pentafluoreto de Benzoíla (ref. 62).

Em combinação com os procedimentos de derivatização para compostos hidroxilados, se tornou comum o uso de um método de detecção mais seletivo como a espectrometria de massas (MS), na tentativa de superar os problemas de separação e identificação mencionados anteriormente. O acoplamento de GC e MS vem se tornando um método corriqueiro de análise de misturas e determinação de fenóis alquilados assim como de compostos hidroxilados simples. Contudo, ainda mais difícil é a determinação de compostos polihidroxilados e hidroxipoliaromáticos.

As reações de derivatização, amplamente empregadas nas análises por GC melhoram o comportamento cromatográfico dos compostos menos voláteis e térmicamente mais instáveis⁽⁸⁰⁾. Portanto a derivatização, em função de suas reconhecidas vantagens, favorece a análise por GC/MS de compostos hidroxiaromáticos polares e de alto ponto de ebulição, presentes nos líquidos derivados de carvão.

Um exemplo dos resultados positivos da derivatização é dado na Tabela V que compara os tempos de retenção (t_R) de alguns fenóis antes e após à derivatização com MBTFA [N-metil-bis(trifluoroacetamida)]⁽⁸¹⁾.

As diferenças observadas entre os tempos de retenção dos compostos originais e os compostos derivatizados, são consideráveis, especialmente no caso dos dihidroxibenzenos.

Tabela V: Tempos e Retenção (min:s) de Uma Mistura Sintética de Hidroxi-aromáticos não Derivatizados e Derivatizados com MBTFA Determinados por GC/MS (ref. 81)

Composto	Mistura não derivatizada	Mistura derivatizada
	Tempo de retenção (min:s)	Tempo de retenção (min:s)
fenol	10:31	6:48
o-cresol	12:30	8:45
p-cresol	12:45	9:39
fenilmetanol	13:39	10:50
2,5-dimetilfenol	16:01	11:37
3-etilfenol	17:07	12:03
3,4-dimetilfenol	18:30	12:58
1,2-dihidroxibenzeno	20:19	11:16
p-terc-butilfenol	21:04	16:42
p-n-butilfenol	21:57	18:52
1,3-dihidroxibenzeno	22:57	11:52
2,3-dihidroindene-5-ol	22:58	18:38
di-terc-butilcresol	27:48	21:12
naftalenol-1	28:40	21:49
naftalenol-2	29:08	22:58
2-metil-1,2-dihidroxibenzeno	não encontrado	19:57
2-metil-1,4-dihidroxibenzeno	não encontrado	20:42

3.3) ESPECTROMETRIA DE MASSAS (MS)

As técnicas espectroscópicas comuns utilizadas para análise de moléculas, exceto espectrometria de massas, têm o mesmo princípio: a molécula existe em um estado de energia fundamental, quando irradiada com radiação eletromagnética de frequência correta, absorve esta radiação e é promovida a um estado de energia excitado. Evidentemente a molécula tem que retornar ao seu estado fundamental de energia e o processo pode ser repetido. Estas formas de espectrometria são processos não-destrutivos.

Em MS as moléculas são ionizadas e estes íons são fragmentados sendo examinados em detalhes e, quando estes íons são formados é impossível reverter o processo e recuperar a amostra. Sendo assim, a MS pode ser classificada como um método destrutivo de análise⁽⁸¹⁾.

A espectrometria de massas é basicamente, uma técnica em que os íons obtidos de uma substância, em geral orgânica, se separam segundo sua relação de massa e carga iônica dando lugar, uma vez registrados de forma adequada, ao espectro de massa característico da substância.

O vapor da amostra que se submete à análise se ioniza positivamente à baixa pressão (10^{-5} a 10^{-7} mm de Hg) por bombardeio com elétrons de baixa energia (12 a 100 eV), segundo o processo



Para que este processo tenha lugar, o elétron deve possuir uma energia igual ou superior ao potencial de ionização da amostra. Para a grande maioria das moléculas orgânicas, este potencial oscila entre 7 e 15 eV. Acima deste valor, todo excesso de energia do íon molecular dará lugar às dissociações unimoleculares e reordenamentos intramoleculares até formar um quadro característico de fragmentos iônicos positivos^(82,83).

O íon molecular não se dissocia imediatamente. Primeiro adquire uma distribuição aleatória da energia de excitação (energia eletrônica e vibracional) entre seus graus internos de liberdade, os quais têm lugar por uma série de transições rápidas, sem emissão de energia, entre os diversos estados eletrônicos. Em seguida se dissocia em fragmentos iônicos que correspondem a estados de transição nos quais a energia concentrada é suficiente para produzir a ruptura de certas ligações assim como reordenamentos internos da molécula.

Os resultados registrados, em geral por um multiplicador eletrônico, são visualizados como um "espectro de massas" que se representa graficamente em função de seus valores respectivos de massa e carga. Estes resultados podem ser calculados como as relações da abundância e intensidade de cada massa/carga, em função do pico mais alto, o qual se toma como referência, atribuindo-lhe o valor arbitrário de 100, ou como percentual da soma total das intensidades de todos os íons a partir de um valor também arbitrário de massa/carga.

O espectro de massas resultante do bombardeio de elétrons e posteriores fragmentação e/ou rearranjos, é característico de cada molécula, podendo permitir sua completa identificação.

3.4) GC/MS (CROMATOGRAFIA A GAS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS)

A utilização de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, transforma o conjunto das duas técnicas, sem dúvida, na melhor ferramenta de identificação dos constituintes de uma mistura complexa.

Nesta técnica, a amostra é injetada no cromatógrafo à gás e o material eluído é continuamente bombardeado por um feixe de elétrons, obtendo-se, assim o espectro de massas de cada pico cromatográfico.

Para tornar o método mais sensível, pode-se, desde que se conheçam as características gerais da amostra, escolher um ou mais íons (razão massa/carga) e monitorá-los seletivamente. Este método é conhecido como SIM (“Single Ion Monitoring”) e além de ser mais seletivo permite determinações quantitativas precisas.

Considerando-se as vantagens e limitações dos vários métodos analíticos expostos neste capítulo, a primeira etapa da fase experimental deste trabalho se constituirá da comparação, em termos de retenção/extração de compostos fenólicos em matrizes complexas, das técnicas de extração líquido-líquido e cromatografia de adsorção utilizando sílica modificada com KOH e resina trocadora aniônica. O melhor método de pré-concentração de compostos fenólicos será determinado através de análise no sistema GC/MS.

A análise quantitativa de compostos fenólicos em alcatrão de carvão e óleo e xisto, previamente derivatizados, será realizado em equipamento GC/FID.

CAPÍTULO 4

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

4.1) AMOSTRAS UTILIZADAS

Foram utilizadas amostras de alcatrões comerciais provenientes das plantas de gaseificação de carvão das indústrias de cerâmica Ceusa, de Urussanga, SC; Eliane, de Cocal, SC, os quais são produzidos a partir de carvões gaúchos das minas de Leão e Charqueadas, RS, e óleo de xisto Petrosix, proveniente de São Mateus do Sul, PR.

4.1.1.) CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS

As amostras foram inicialmente caracterizadas via:

- a) Análise Elementar em um equipamento “Elemental Analyser”, Perkin Elmer, modelo 2400 CHN.
- b) Espectroscopia no Infravermelho em um equipamento FT-IR, Perkin Elmer modelo 3.020, Galaxy Series, 3.000, na forma de filme de CH_2Cl_2 sobre placas de KBr.
- c) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN^1H), em equipamento Varian modelo 300, usando clorofórmio deuterado como solvente.

4.2) REAGENTES E SOLVENTES.

Neste trabalho foram utilizadas fases estacionárias, para a cromatografia líquida, em escala preparativa, com as seguintes características:

- a) Resina macrorreticular Amberlyst A-27TM fortemente básica

Grupo ativo: $-\text{N}(\text{Me})_2\text{H}^+.\text{Cl}^-$

Temperatura máxima: 60°C (OH); 80°C (Cl)

Área de superfície: 65 m²/g

Volume de porosidade: 51%

Capacidade de troca: 2,6 meq/g; 0,7 meq/mL

A resina foi purificada antes da utilização.

- b) Sílica Gel 60 (Merck)

Tamanho de partícula: 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM)

Análise típica:

cloreto (Cl): < 0,02%

Ferro (Fe): < 0,02%

pH da solução aquosa a 10%: 7,0 (+/- 0,5)

Área de superfície: 500 m²

A sílica gel foi adequadamente tratada com KOH em isopropanol.

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, todos em grau p.a. - Merck foram: NaOH (1M), HCl (1M), diclorometano (DCM), n-hexano, éter etílico, acetona, metanol, hidróxido de amônio, sulfato de sódio anidro, hidróxido de potássio, isopropanol e ácido fórmico. Foram usados os seguintes padrões adquiridos da Aldrich Co.: fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2-etilfenol, 2,5-dimetilfenol, 4-etilfenol, 2,3-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol e 4-n-propilfenol (utilizado como padrão interno).

4.2.1) PURIFICAÇÃO DA RESINA AMBERLYST A-27™

Foram pesados 10 gramas da resina e, em seguida misturaram-se 50 mL de NH₄OH a 10% em metanol. Esta mistura foi agitada por 3 min e, após alguns minutos de repouso, lavada com 25 mL de metanol, água (até pH 7), 25 mL de acetona e 25 mL de hexano.

4.2.2.) PREPARAÇÃO DA SÍLICA MODIFICADA COM KOH

A sílica gel foi previamente seca em forno a 120°C por quatro horas. Dez gramas de sílica gel foram colocados em contato com uma solução de 5 g de KOH em 80 mL de isopropanol. A mistura foi agitada durante 10 min e usada imediatamente para empacotar a coluna por emulsão.

4.2.3.) PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-PADRÃO DE FENÓIS

As soluções sintéticas de padrões fenólicos foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque, obedecendo à seqüência:

a) solução estoque - inicialmente, preparou-se uma solução contendo os padrões individuais, a 1.000 ppm em tolueno.

b) soluções padrões - a partir das soluções estoque, preparou-se uma solução contendo todos os padrões em concentração de 100 ppm.

As demais soluções sintéticas, de concentrações variadas, foram preparadas a partir da solução descrita no item b, por diluições sucessivas.

As soluções foram estocadas em geladeira a 4°C, no escuro e mantidas em frascos envoltos em papel alumínio, a fim de evitar decomposição.

Como padrão interno foi usado 4-n-propilfenol (p.a.-Aldrich), para análise cromatográfica quantitativa.

4.3.) METODOLOGIAS USADAS PARA EXTRAÇÃO DE FENÓIS

O desenvolvimento das metodologias cromatográficas propostas e a comparação com o método de referência (extração líquido-líquido) foram realizados com os padrões e com o alcatrão da Cerâmica Eliane.

Às demais amostras foi aplicada apenas a metodologia que apresentou melhores resultados quando aplicada ao alcatrão Eliane.

4.3.1.) MÉTODO DE REFERÊNCIA: LLE

Neste procedimento utilizaram-se aproximadamente 200 mg de alcatrão Eliane sendo a análise realizada em triplicata.

Duzentos miligramas de alcatrão foram misturados a 10 mL de DCM e 5 mL de NaOH 1M com posterior agitação (15s de agitação/15s de descanso, três vezes alternadas). Após a decantação foi reservada a fase aquosa. À fase orgânica, foram adicionados 3 mL de NaOH 1M com posterior agitação. Após a decantação a fase aquosa foi reservada. À fase orgânica foram adicionados 5 mL de água destilada com

posterior agitação reservando-se a fase aquosa e desprezando-se a fase orgânica. À soma das fases aquosas obtidas anteriormente, acrescentou-se 10 mL de DCM, com posterior agitação. Após a decantação, desprezou-se a fase orgânica. À fase aquosa adicionou-se HCl 1M até pH fortemente ácido (~1). À fase aquosa acidificada adicionou-se 10 mL de DCM com posterior agitação. Após decantação, foi reservada a fase orgânica. Repetiu-se a adição de DCM por três vezes isolando-se as fases orgânicas. À soma das fases orgânicas foram acrescentados 10 mL de água destilada com agitação posterior. Após a decantação foi desprezada a fase aquosa. A fase orgânica resultante foi passada em uma coluna de vidro (15 cm x 11 mm) contendo cerca de 5g de Na₂SO₄ e eluída com quantidade suficiente de DCM até o eluído apresentar-se incolor. O eluído foi então concentrado em atmosfera inerte de N₂ constituindo o concentrado fenólico.

4.3.2.) DESENVOLVIMENTO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO SÍLICA MODIFICADA COM KOH

Quantidades variáveis (3g, 6g e 10 g) de sílica modificada, preparada conforme descrito no item 4.2.2., foram usadas em duas colunas em série afim de definir qual a melhor quantidade de fase estacionária para extração de fenóis, usando-se 1 mL da solução-padrão a 100 ppm.

Usou-se uma coluna de vidro (15cm x 11mm) empacotada por emulsão. Neste procedimento, explorou-se o fato de que os fenóis têm características ácidas, ficando retidos na coluna, enquanto que os componentes básicos e neutros são eluídos com n-hexano. O concentrado fenólico foi eluído com uma solução de HCOOH/éter etílico (1:6). Três alíquotas de 1 mL foram cuidadosamente eluídas em duas colunas em série contendo cada uma a mesma quantidade de fase estacionária (3g, 6g e 10g), de forma que as análises foram realizadas em triplicata.

Neste procedimento foram recolhidas cinco frações A₁, A₁', A₂, A₂' e BN, cujas definições são apresentadas a seguir:

BN: eluído das duas colunas com n-hexano, compostos por substâncias básicas e/ou neutras. O eluído da primeira coluna foi concentrado sob N₂ e aplicado na segunda coluna.

A₁: eluído da coluna 1 com HCOOH/éter etílico, constituído de ácidos (fenóis e/ou ácidos carboxílicos).

A₁' : segundo eluído da coluna 1 com HCOOH/éter etílico, supostamente composto por ácidos, que não foram eluídos em A₁.

A₂: primeiro eluído da coluna 2 com HCOOH/éter etílico, composto, supostamente, de ácidos que não teriam sido retidos na coluna 1 mas o foram na coluna 2.

A₂' : segundo eluído da coluna 2 com HCOOH/éter etílico, composto, supostamente, de ácidos que não foram eluídos em A₂.

Os volumes de eluentes usados estão listados na Tabela VI e o esquema geral deste procedimento está apresentado na Figura 8. Cada fração obtida foi concentrada a 1 mL sob N₂ gasoso.

4.3.3.) DESENVOLVIMENTO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO RESINA AMBERLYST A-27TM

Procedimento idêntico ao descrito no item 4.3.2. foi empregado para o fracionamento cromatográfico usando resina de troca iônica Amberlyst A-27TM, sendo válidos os valores de massa de fase estacionária (3g, 6g e 10g) e volumes de eluente (Tabela VI). O esquema para este procedimento é semelhante ao apresentado na Figura 8, onde a fase estacionária, neste caso, é Resina Amberlyst A-27TM.

Tabela VI: Volumes de Eluentes Usados na Eluição de 1 mL de Solução-Padrão em Colunas de Sílica Modificada e Resina Trocadora de íons Para o Desenvolvimento/Adaptação da Metodologia.

Fração	Volume (mL)
BN (coluna 1)	40
BN (coluna 2)	20
A ₁	40
A ₁ '	30
A ₂	20
A ₂ '	15

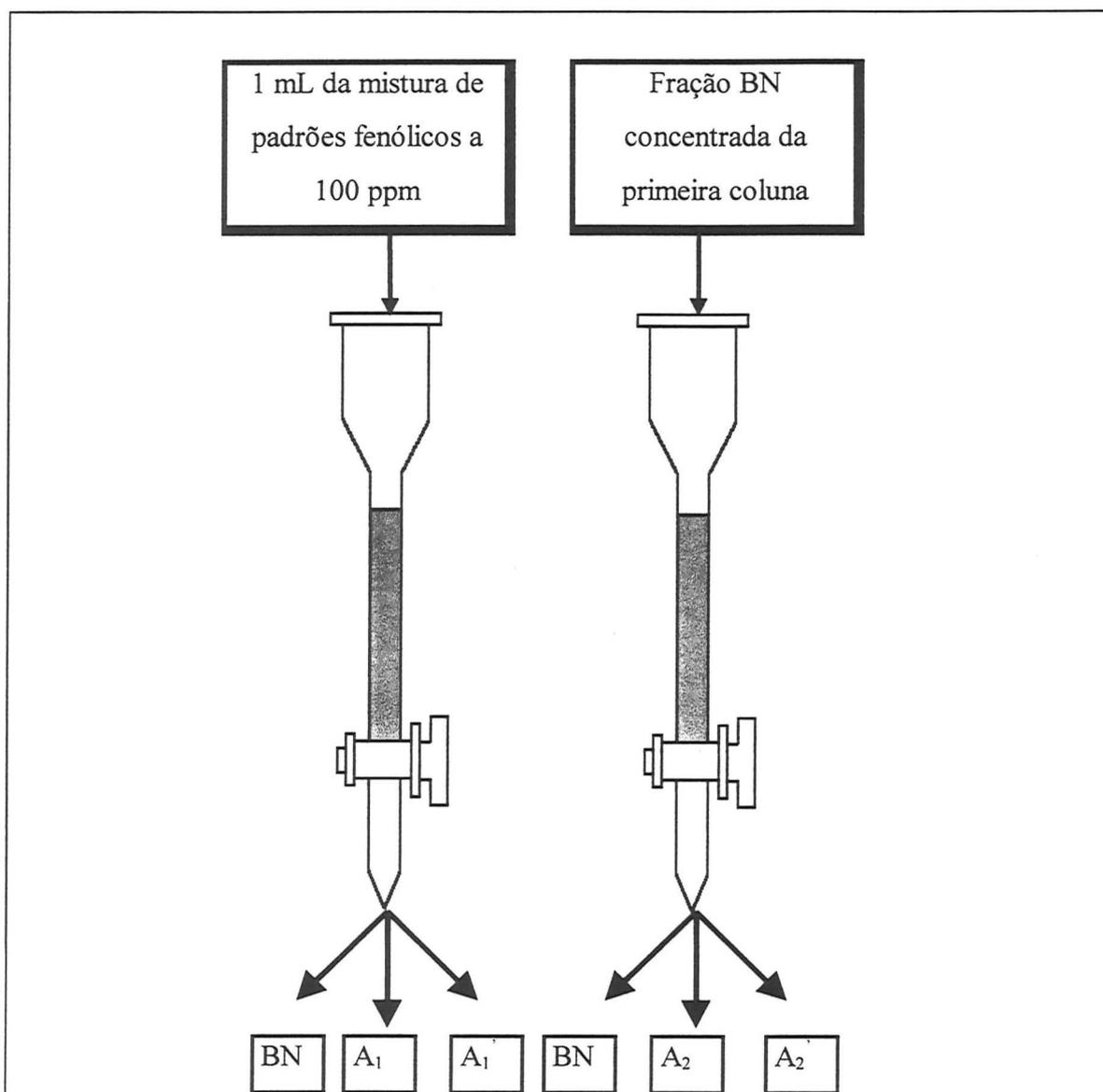


FIGURA 8: Desenvolvimento de Metodologia para Cromatografia Líquida Preparativa Usando Sílica Modificada e Resina Trocadora de Íons com Fase Estacionária.

As Figuras 9 e 10 apresentam os mecanismos propostos para as etapas de ativação e troca iônica quando são utilizadas resinas trocadoras de íons fortemente básicas.

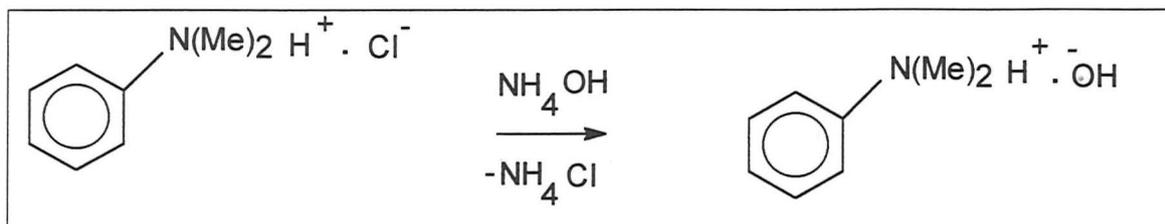


Figura 9: Ativação de Resina Fortemente Básica com Hidróxido de Amônio.

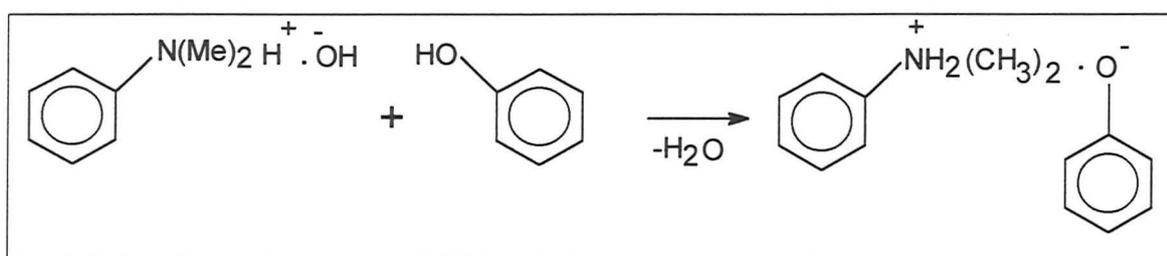


Figura 10: Troca Iônica entre Resina Trocadora de Íons Fortemente Básica e Compostos Fenólicos

4.4) DERIVATIZAÇÃO

Previamente à análise por Cromatografia à gás com detecção por ionização de chama (GC/FID) e por Espectrometria de Massas (GC/MS), as amostras foram derivatizadas com BSA (bis-trimetilsililacetamida) para melhorar a performance cromatográfica dos fenóis. A Figura 11 apresenta uma proposta mecanística para as reações de derivatização com BSA.

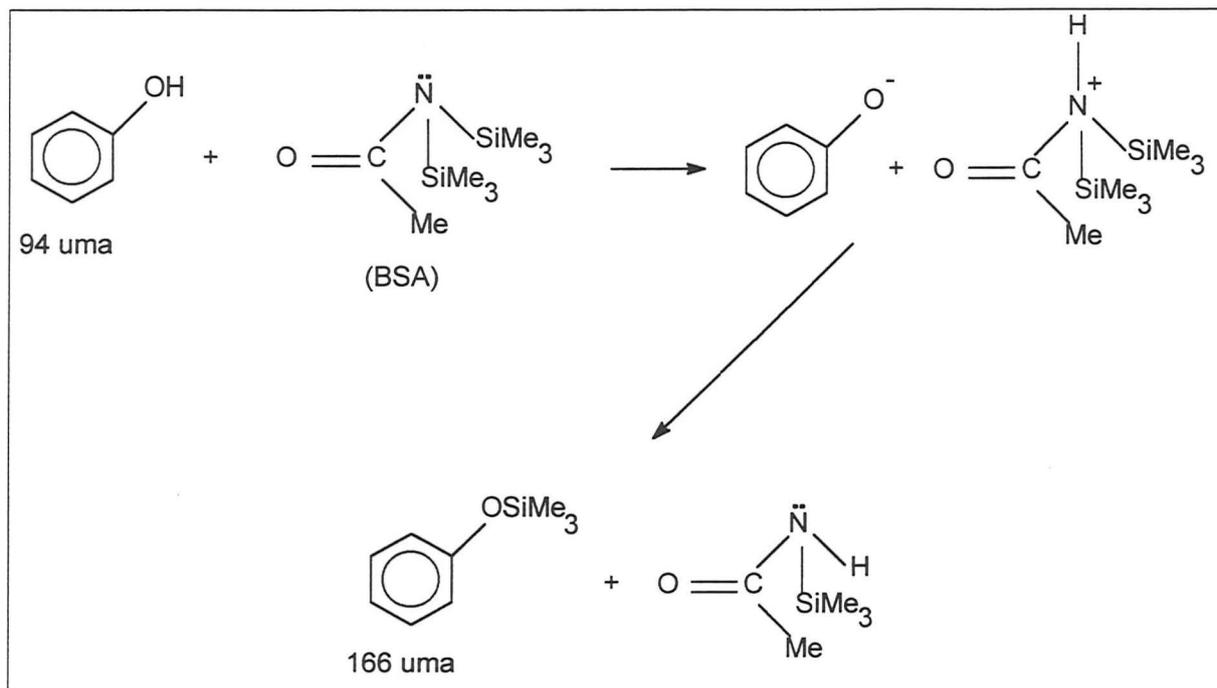


Figura 11: Proposta Mecânica para a Derivatização de Fenóis com Bis-trimetilsililacetamida (BSA)

4.5) ANÁLISE DE FENÓIS

4.5.1) QUALITATIVA (GC/MS)

Foi retirado 1 μL da mistura de padrões de compostos fenólicos a 100 ppm, derivatizada com BSA. Após, foi feita a injeção no sistema CG/EM nas seguintes condições:

Programação de temperatura: 70°C - 1°C/ min - 100°C;

Modo de Injeção: Splitless;

Pressão: 12 psi;

Coluna: HP-5, 30 m x 0,20 mm x 0,11 μm de espessura de filme;

Gás de Arraste: He;

Equipamento: GC/MS HP-5988A;

Modo de ionização: impacto eletrônico com 70 eV;

Foi utilizado o modo SCAN, ou seja, com varredura de cada pico cromatográfico no sistema de massas, gerando espectros de massas que permitiram a identificação dos componentes de cada amostra, através da biblioteca NBS do sistema GC/MS, para os íons com as seguintes características:

166 e 180 uma = fenol derivatizado e isômeros C₁-fenol derivatizados, respectivamente;

194 uma = isômeros C₂-fenol derivatizados;

198 uma = 4-n-propilfenol derivatizado.

O mesmo procedimento foi adotado com amostras das frações ácidas dos alcatrões de carvão e do óleo de xisto. Os fenóis derivatizados, tanto na mistura de padrões, como nas amostras reais, apresentaram espectros semelhantes aos não derivatizados, exceto pelo íon molecular, que apresenta 74 unidades a mais e pelo fragmento de $m/e = 74$ uma, correspondente ao grupo trimetilsilano [(CH₃)₃-Si-].

4.5.2) QUANTITATIVA (GC/FID)

As frações ácidas dos alcatrões de carvão e do óleo de xisto foram transferidas para balões volumétricos de 5 mL. De cada balão volumétrico foi retirado 1 mL e transferido para balões volumétricos de 2 mL. A seguir foram adicionadas às amostras algumas gotas de BSA. Após a evaporação do BSA (cerca de 5 min de espera), o volume dos balões foi completado e foram injetados em triplicata 2 µL no sistema GC/FID nas seguintes condições:

Programação de temperatura: 70°C - 1°C/ min - 100°C;

Modo de Injeção: Split;

Pressão: 15 psi;

Coluna: HP-1, 50 m x 0,20 µm (d.i.)x 0,11 µm (espessura do filme) ;

Gás de Arraste: H₂;

Equipamento: GC/FID HP-5890 series II.

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS
RESULTADOS

5.1) CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS

5.1.1) ANÁLISE ELEMENTAR

A Tabela VII, apresenta a análise elementar das amostras de alcatrão e óleo de xisto utilizadas neste trabalho. Os resultados apresentados correspondem à média de, pelo menos, três determinações.

Tabela VII: Análise Elementar das Amostras Brutas

Amostra	% C	% H	% N	% O (diferença)	C/H
Alcatrão Ceusa	81,95	7,72	1,69	8,64	0,88
Alcatrão Eliane	83,03	7,70	1,51	7,76	0,90
Óleo de xisto	86,01	11,02	1,15	1,82	0,65

A análise desta tabela demonstra que:

- O óleo de xisto é aquele que deve apresentar o menor percentual em massa de compostos ácidos, já que o seu percentual médio de oxigênio é de apenas 1,82 % e, além disso deve apresentar maior quantidade de compostos saturados pois seu percentual médio de hidrogênio é o mais alto, em relação aos outros alcatrões (11,02 %) apresentando uma razão atômica C/H média de 0,65, indicando baixo grau de aromaticidade.
- Os maiores percentuais de fenóis, em massa, devem ser esperados para o alcatrão Ceusa, que apresenta percentuais médios de oxigênio e hidrogênio livre de 8,64 % e 7,72 %, respectivamente.
- Quanto ao alcatrão Eliane, pode-se prever que apresente quantidades de fenóis e compostos nitrogenados em valores intermediários, com relação ao alcatrão Ceusa e ao óleo de xisto.

A presença de substâncias potencialmente carcinógenas e/ou mutagênicas representa uma ameaça evidente ao meio-ambiente e à saúde da população. Neste aspecto, no que diz respeito aos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH), e aos compostos nitrogenados pode-se esperar que os alcatrões Ceusa e Eliane apresentem potencial toxicológico aproximado em função da semelhança de seus valores de C/H e % N.

Por outro lado, não se pode desconsiderar o fato de que os fenóis são reconhecidamente substâncias co-carcinógenas⁽⁵³⁾ Isto é, potencializam a ação de carcinógenos. Quando este fator é levado em conta, o alcatrão Ceusa pode se transformar no poluente mais importante.

5.1.2) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 12 apresenta o espectrograma no Infravermelho da mistura de padrões fenólicos a 100 ppm. A Figura 13 apresenta os espectrogramas no Infravermelho para as amostras brutas dos alcatrões Ceusa, Eliane e do óleo de xisto, enquanto que a Figura 14, apresenta os espectrogramas no infravermelho para as frações ácidas dos alcatrões Ceusa, Eliane e do óleo de xisto. As bandas assinaladas nas Figuras 12 a 14 estão identificadas na Tabela VIII.

Nas Figuras 13 e 14 podem ser destacadas as seguintes bandas: larga e intensa de OH entre ~ 3340 e 3380 cm^{-1} em ligações de hidrogênio, de ligação CH_3 , CH_2 e CH alifáticos entre ~ 2890 e 2.940 cm^{-1} , de CH aromático entre ~ 3.070 e 3090 cm^{-1} , de anel aromático de ~ 1.450 a 1.600 cm^{-1} , de ligação C-O de ~ 1.280 a 1.290 cm^{-1} e as bandas de olefinas e aromáticos monossustituídos entre ~ 720 a 810 cm^{-1} . É notável a similaridade química dos espectros obtidos tanto das amostras brutas dos dois alcatrões quanto de suas frações ácidas.

Nas frações ácidas dos alcatrões Ceusa e Eliane nota-se um aumento significativo das bandas de anel aromático monossustituído (principalmente para a fração ácida do alcatrão Ceusa). Isto sugere a presença de compostos predominantemente monossustituídos e com pequeno grau de substituição no anel.

Já no óleo de xisto, a banda a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ na amostra bruta (Figura 13-III), embora de baixa intensidade, indica a presença de compostos hidroxilados na amostra (provavelmente fenóis). Os fatores contrastantes neste espectro, em relação aos espectros das amostras brutas dos alcatrões Ceusa e Eliane são a grande intensidade das bandas de CH_3 , CH_2 e CH alifáticos e a baixa intensidade da banda de CH aromático. Estes fatores são indicativos que os compostos ácidos do óleo de xisto são, em sua maior parte, alifáticos. O pequeno aumento de intensidade da banda de CH aromático na fração ácida do óleo de xisto (Figura 14-III) parece confirmar esta previsão. A banda a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às ligações C=C e geralmente é acentuada por grupos contendo oxigênio. É provável, também, a presença de compostos carbonilados sendo que a banda aparece em uma região de frequência mais baixa

($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) por força das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As bandas a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ e 1280 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações OH e COH, respectivamente.

O espectrograma no Infravermelho da fração ácida do óleo de xisto (Figura 14-III) revela o aumento de intensidade das bandas de ligação OH (deslocada de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ no espectro da amostra bruta para $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ no espectro da fração ácida) em relação à amostra bruta, sugerindo a concentração nesta fração, de componentes aromáticos hidroxilados, muito provavelmente compostos fenólicos.

Por outro lado, o aumento de intensidade da banda a $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$ no espectro da fração ácida sugere a concentração nesta fração de ácidos carboxílicos saturados alifáticos diméricos^(83,84), uma vez que outros compostos carbonilados, como cetonas e ésteres, por exemplo, não apresentam características ácidas suficientemente acentuadas para serem retidos em uma coluna trocadora de íons. A baixa intensidade desta banda no espectro da amostra bruta pode ser explicada pela formação de ligações de H inter-moleculares entre o próton do ácido carboxílico e bases nitrogenadas presentes na amostra.

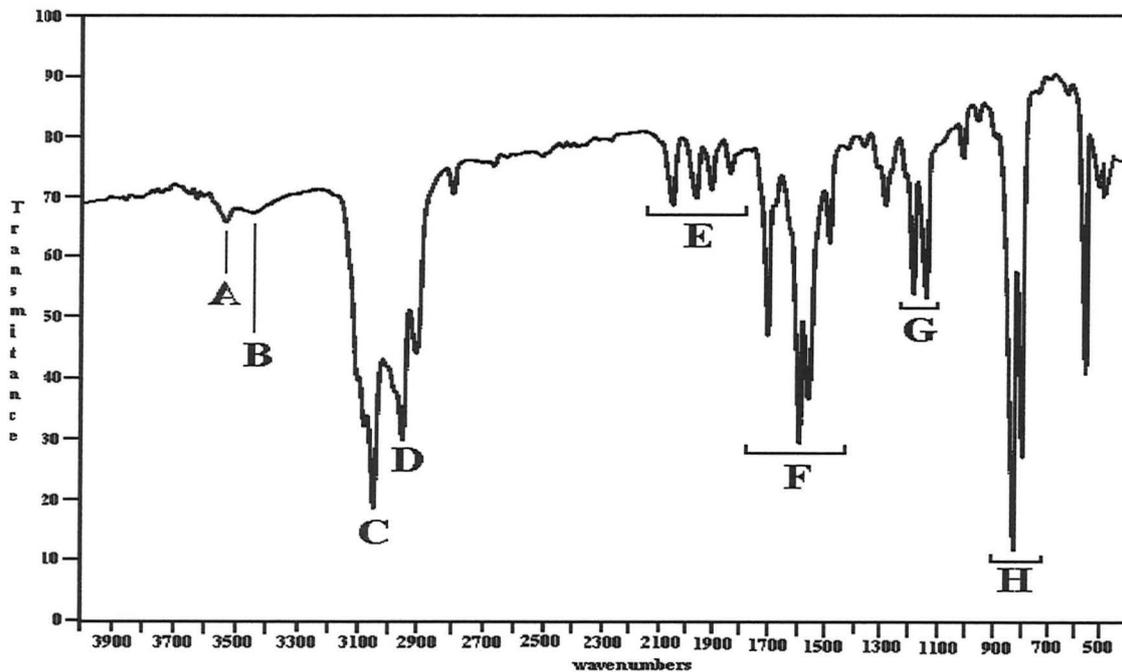


Figura 12: Espectrograma no Infravermelho da Mistura de Padrões Fenólicos.

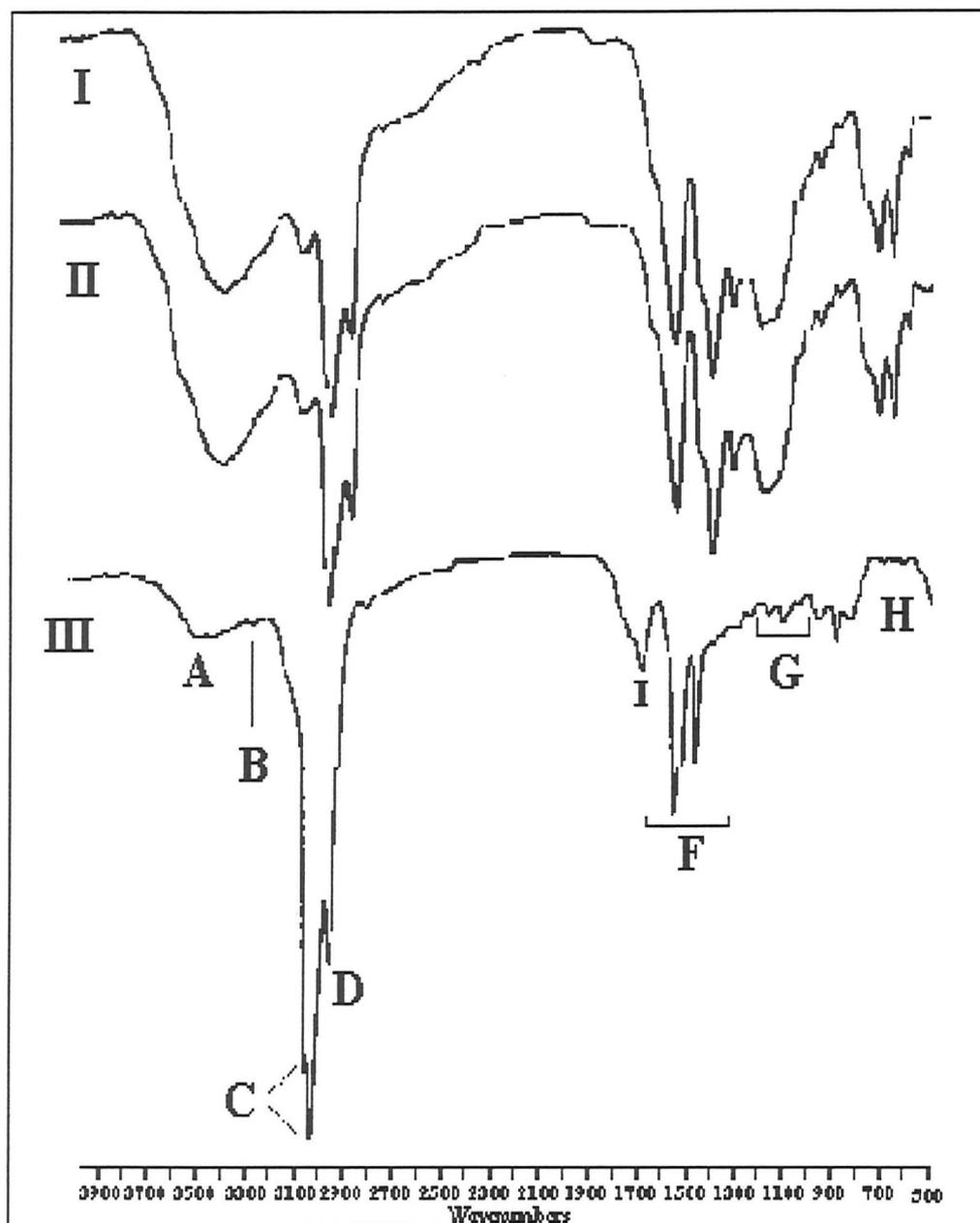


Figura 13: Espectrogramas no Infravermelho das Amostras Brutas dos Alcatrões Ceusa (I) e Eliane (II) e do Óleo de Xisto (III).

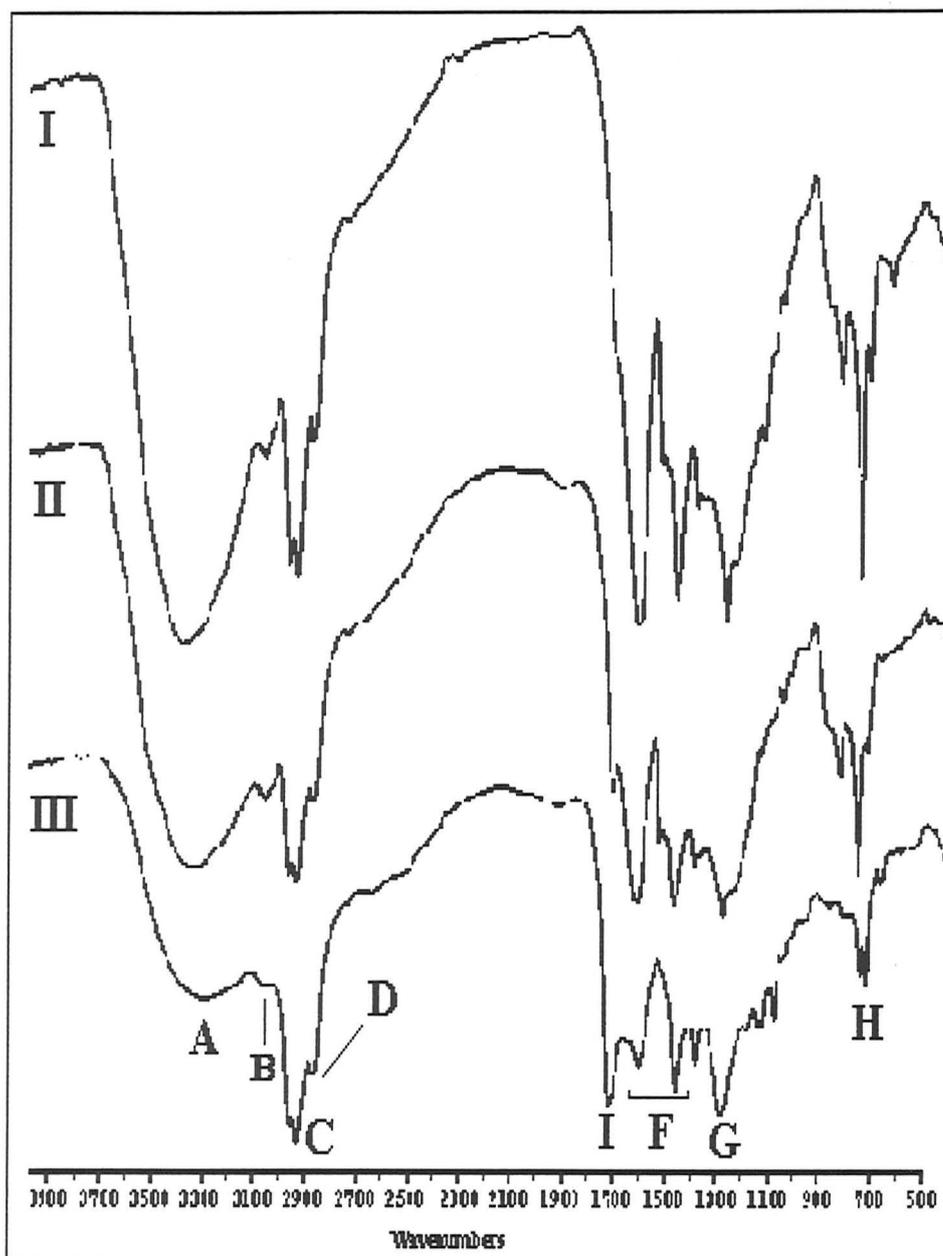


Figura 14: Espectrogramas no Infravermelho das Frações Ácidas dos Alcatrões Ceusa (I) e Eliane (II) e do Óleo de Xisto (III).

Tabela VIII: Identificação das Bandas Assinaladas nos Espectrogramas no Infravermelho.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
A	3.300 - 3.400	deformação axial -OH
B	3.000 -3.100	CH aromático
C/D	2.900 - 2.940	deformação axial de -CH ₃ alifático
E	1.900 - 2.100	overtones de aromáticos
F	1.370 - 1.700	anel benzênico
G	1.120 - 1.290	deformação axial de ligação C-O
H	710 - 810	deformação angular de C-H de olefinas e aromáticos monossubstituídos
I	1610 - 1710	deformação axial de carbonila

5.1.3) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON (RMN ¹H)

A Figura 15 apresenta os espectros de RMN de próton para três padrões fenólicos (p-cresol, p-etil-fenol e 2,6-dimetilfenol). Estes espectros foram feitos para identificar a faixa de deslocamento químico do próton fenólico, de acordo com os substituintes do anel. A Figura 16 apresenta os espectros das amostras brutas dos alcatrões Ceusa, Eliane e do óleo de xisto. A Figura 17 apresenta os espectros das frações ácidas dos alcatrões Ceusa, Eliane e do óleo de xisto. Os picos assinalados nas Figuras 15 a 17 estão identificados na Tabela IX .

As Figuras 16 e 17, demonstram que os alcatrões Ceusa e Eliane, apresentam características químicas praticamente idênticas, fato que já foi observado nos espectros de Infravermelho e análise elementar das amostras brutas. Os sinais de prótons benzílicos (δ entre 2,2 e 3,0 ppm), dos prótons primários e secundários (δ entre 0,9 e 1,3 ppm, respectivamente) e dos prótons aromáticos (δ entre 6,5 e 9 ppm), são muito semelhantes nos dois espectros.

Já o exame dos espectros da amostra bruta e da fração ácida do óleo de xisto indica que o mesmo apresenta características químicas bastante diferentes dos alcatrões Ceusa e Eliane, confirmando as previsões feitas pelos espectros de Infravermelho, a começar pelo sinais de compostos aromáticos, bem menos intensos. Por outro lado, os sinais intensos a 0,9 e 1,3 ppm sugerem a predominância de compostos alifáticos saturados na amostra, mais uma vez confirmando os dados dos espectros de Infravermelho.

É interessante observar, também, o aparecimento de um sinal de próton fenólico (δ entre 4,5 e 6,0 ppm) nas três frações ácidas estudadas. Este sinal não é observado nos espectros das amostras brutas. Este fato se deve à quantidade relativamente pequena de fenóis na amostra bruta, o que dificulta sua visualização sem a prévia concentração dos mesmos. Por outro lado, confirma a boa seletividade do processo de extração de fenóis usado.

A análise dos espectros das frações ácidas dos alcatrões Ceusa e Eliane confirma as observações feitas no espectro de Infravermelho para os mesmos. O alcatrão Ceusa parece ser mais aromático e formado, principalmente, por fenóis com substituintes metil (sinal de próton benzílico mais intenso do que os dos outros substituintes).

Já o alcatrão Eliane parece ser menos aromático e formado, basicamente por fenóis com substituintes contendo pelo menos dois carbonos (sinal de prótons secundários mais intensos do que os dos outros substituintes).

Tabela IX: Identificação dos Sinais dos Prótons Assinalados nos Espectros de RMN ^1H

Sinal	δ (ppm)	Tipo de próton
A	6,5 - 9,0	aromático: Ar-H
B	4,5 - 5,5	fenólico: Ar-OH
C	3,0 - 2,2	benzílico: Ar-CH ₃
D	1,3 - 2,2	secundário R-CH ₂ -R
E	0,9	primário R-CH ₃

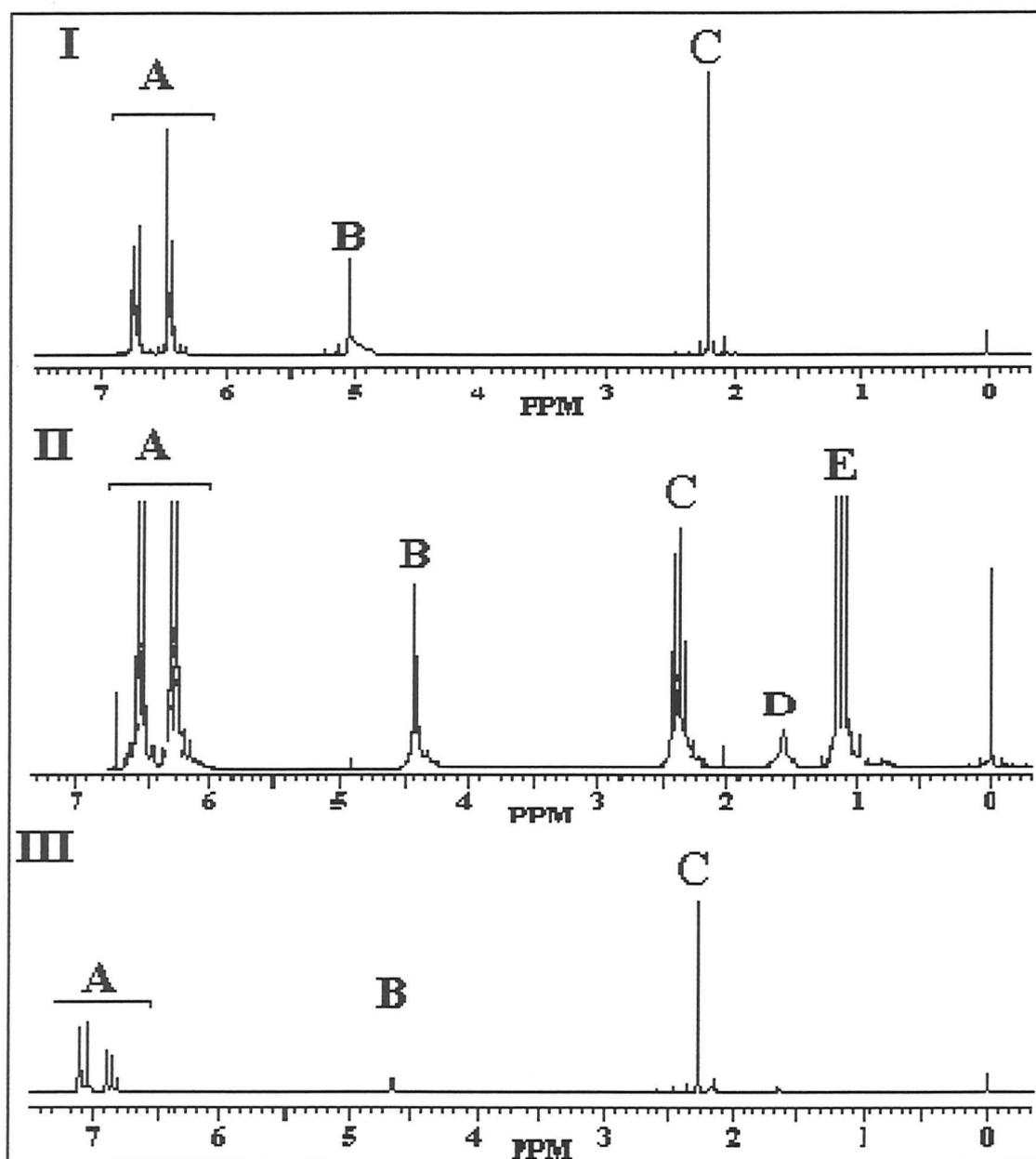


Figura 15: Espectros de RMN^1H dos Padrões p-cresol(I), p-etilfenol(II) e 2,6-dimetilfenol

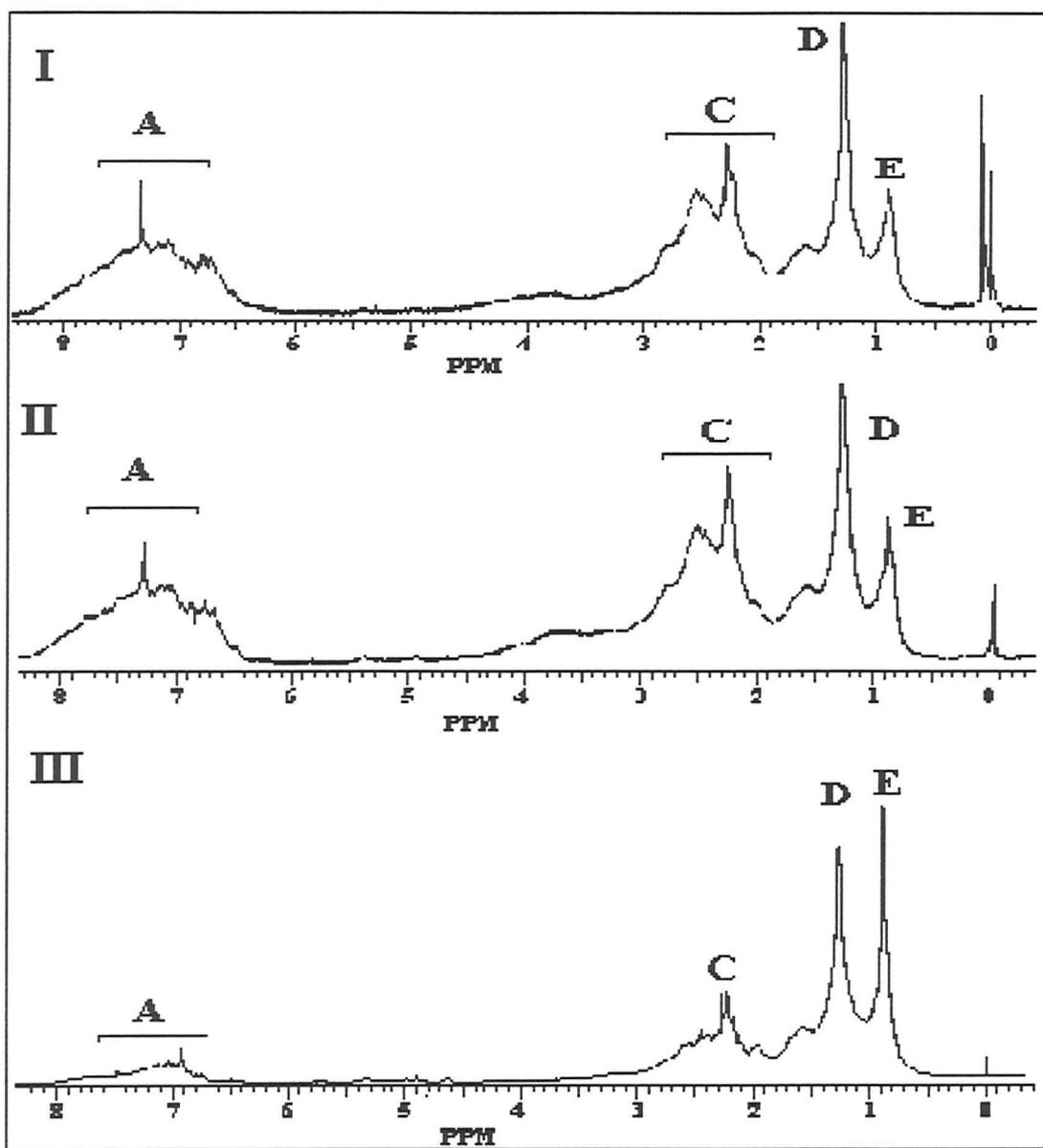


Figura 16: Espectros de RMN^1H das Amostras Brutas dos Alcatrões Ceusa(I), Eliane(II) e Óleo de Xisto(III)

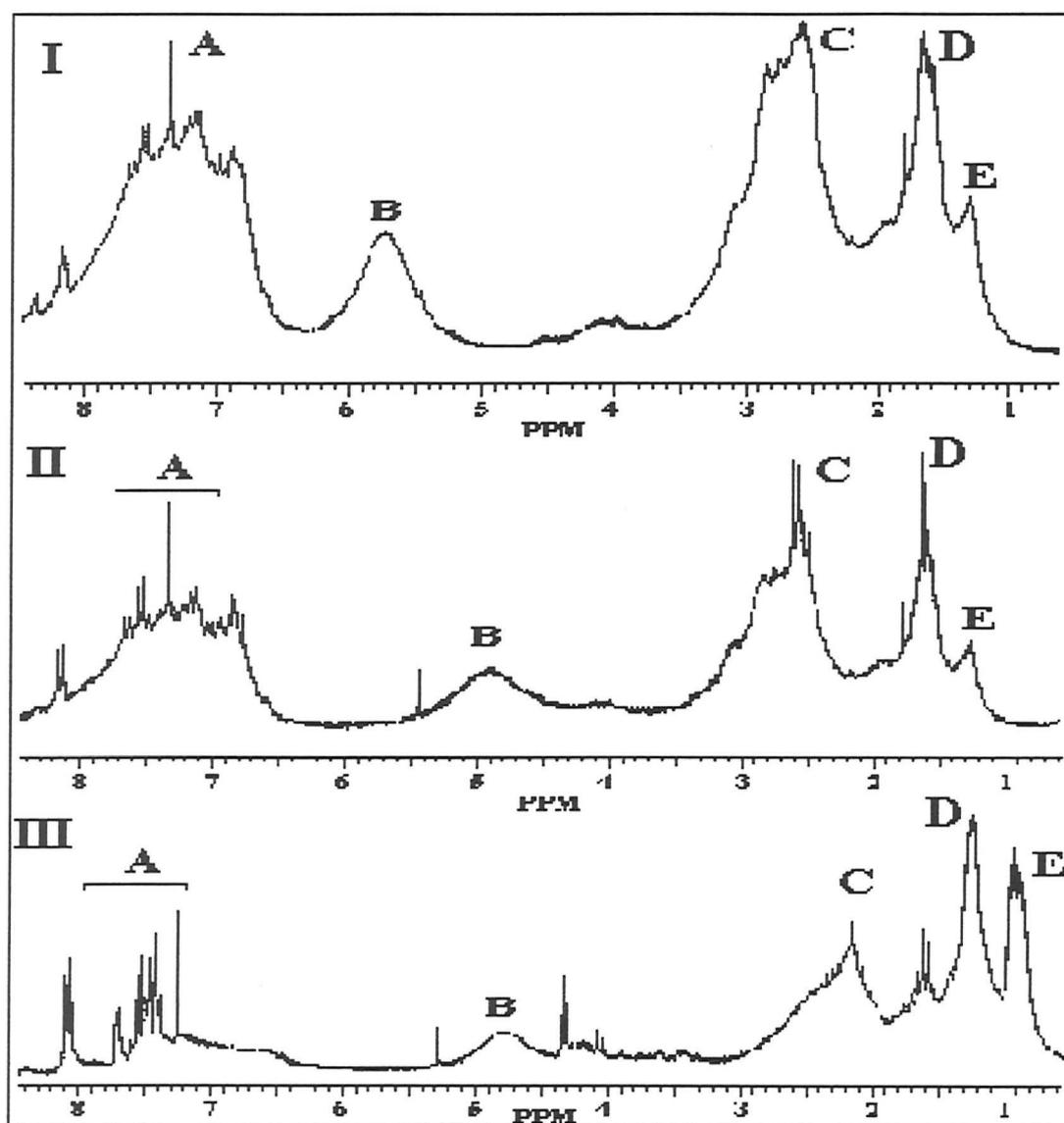


Figura 17: Espectros de RMN^1H das Frações Ácidas dos Alcatrões Ceusa(I), Eliane(II) e Óleo de Xisto(III)

5.2) DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO PARA FENÓIS

Usando a solução-padrão em 1000 ppm e diluições sucessivas desta solução, determinou-se o limite de detecção dos fenóis padrões derivatizados no sistema GC-FID. Encontrou-se para o fenol e o-cresol um limite de detecção de 3 ppm. Os limites de detecção foram de 5 ppm para os compostos m- e p-cresol, 2-etilfenol e 2,5-dimetilfenol e 12 ppm para os compostos 4-etilfenol, 2,3-dimetilfenol e 3,4-dimetilfenol.

A Figura 18 apresenta o cromatograma da mistura de padrões a 100 ppm. A identificação dos picos assinalados nesta figura está apresentada na Tabela X.

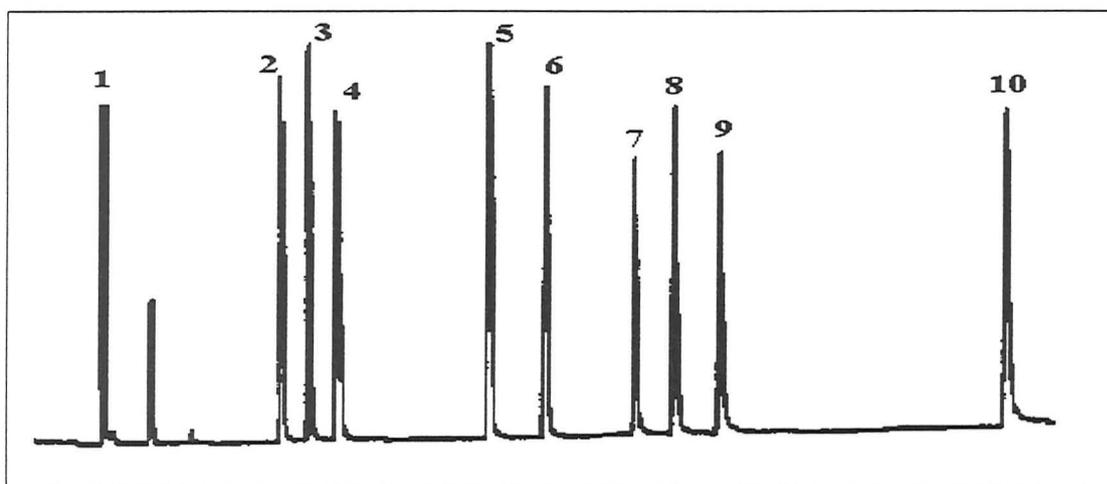


Figura 18: Cromatograma da Mistura de Padrões Fenólicos derivatizados a 100 ppm Utilizada Para Quantificação de Fenóis.

Tabela X: Identificação dos Picos Assinalados nos Cromatogramas

Pico	Composto	Método de identificação	Limite de detecção (ppm)
1	fenol	MS, padrões	3
2	o-cresol	MS, padrões	3
3	m-cresol	MS, padrões	5
4	p-cresol	MS, padrões	5
5	2-etilfenol	MS, padrões	5
6	2,5-dimetilfenol	MS, padrões	5
7	4-etilfenol	MS, padrões	12
8	2,3-dimetilfenol	MS, padrões	12
9	3,4-dimetilfenol	MS, padrões	12
10	4-propilfenol	PI	-

5.3) DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DE FENÓIS

5.3.1) COM SÍLICA MODIFICADA

A Tabela XI mostra os resultados obtidos nesta etapa através de cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas no modo SIM. Os sinais (+) e (-) indicam a presença ou ausência, respectivamente, de fenóis nas frações estudadas.

O fato de ainda apresentar fenóis na fração BN, mesmo quando foram usadas colunas com 10g de fase estacionária indica que a sílica modificada com KOH não é conveniente para o isolamento de fenóis, uma vez que estes podem ser facilmente desorvidos da coluna cromatográfica por solventes apolares como o n-hexano. Para melhor ilustrar esta situação, o cromatograma referente à fração de bases e neutros resultante da eluição da mistura de padrões fenólicos usando 10g de sílica modificada pode ser visto na Figura 19-A.

Tabela XI: Resultados da Análise Cromatográfica da Mistura de Padrões Fenólicos em Colunas de Sílica Modificada.

Quantidade de fase estacionária	Fração	Presença de fenóis
3g	BN	+
	A ₁	+
	A ₁ '	+
	A ₂	+
	A ₂ '	+
6g	BN	+
	A ₁	+
	A ₁ '	+
	A ₂	+
	A ₂ '	+
10g	BN	+
	A ₁	+
	A ₁ '	+
	A ₂	+
	A ₂ '	+

Sabe-se que este método, com algumas modificações, já foi utilizado por Schmitter e colaboradores⁽⁵⁹⁾ com bons resultados para extração de ácidos de petróleo. A diferença entre os resultados do isolamento de frações ácidas em derivados de petróleo e alcatrão de carvão,

utilizando sílica modificada, podem ser explicados pelo fato de que no petróleo a fração ácida é formada predominantemente por ácidos carboxílicos, que têm $pK_a \sim 5$, contra um $pK_a \sim 10$ para os fenóis⁽⁸⁵⁾ que são os ácidos predominantes no alcatrão de carvão. Portanto, o adsorvente não tem basicidade suficiente para reter os fenóis que são ácidos, aproximadamente, 100.000 vezes mais fracos que os ácidos carboxílicos.

Outro fator que pode dificultar a adsorção de fenóis à sílica é o impedimento estérico que ocorre em moléculas de fenóis com substituintes volumosos, próximos ao grupo hidroxila⁽⁸⁶⁾. A dificuldade de interação entre estes fenóis e a fase estacionária diminuiria a retenção destes compostos, já que na cromatografia de adsorção, os componentes de uma mistura se mantêm ligados à superfície da fase estacionária por forças intermoleculares reversíveis, tais como dispersão, dipolo, ligações de hidrogênio e ligações covalentes fracas⁽⁸⁶⁾.

A retenção não satisfatória de fenóis pela fase estacionária provoca a sobreposição de frações, isto é, os fenóis são eluídos da coluna cromatográfica tanto na fração ácida quanto na fração de bases e neutros.

Esta metodologia foi usada por Caramão⁽²⁶⁾ para o isolamento e identificação dos fenóis em resinas de alcatrão de carvão, entretanto não foi realizado o estudo quantitativo para verificar se a extração dos fenóis havia sido total. A análise foi apenas qualitativa, indicando quais as espécies de fenóis presentes na amostra original.

5.3.2) COM RESINA TROCADORA DE ÍONS

A Tabela XII apresenta, de forma semelhante ao item 5.3.1, os resultados obtidos nesta etapa. A Figura 19-B apresenta o cromatograma da fração de bases e neutros resultantes da eluição de 1 mL da mistura sintética, através de duas colunas contendo 10 g de resina trocadora de íons como fase estacionária. A observação da Tabela XII permite concluir que a maior parte dos fenóis é eluída na primeira fração ácida (A_1) e que eles praticamente inexistem na quarta fração eluída (A_2). A análise da fração onde se encontram as bases e os neutros (BN) também demonstra que não ocorre co-eluição de fenóis.

Estes resultados permitem concluir que é perfeitamente possível proceder o fracionamento do alcatrão em apenas uma coluna cromatográfica contendo 10g de resina trocadora de íons, como fase estacionária.

Tabela XII: Resultados da Análise Cromatográfica da Eluição da Mistura de Padrões Fenólicos em Colunas Contendo Resina Trocadora de Íons.

Quantidade de fase estacionária	Fração	Presença de fenóis
3g	BN	+
	A ₁	+
	A ₁ '	+
	A ₂	+
	A ₂ '	+
6g	BN	-
	A ₁	+
	A ₁ '	+
	A ₂	+
	A ₂ '	+
10g	BN	-
	A ₁	+
	A ₁ '	-
	A ₂	traços
	A ₂ '	-

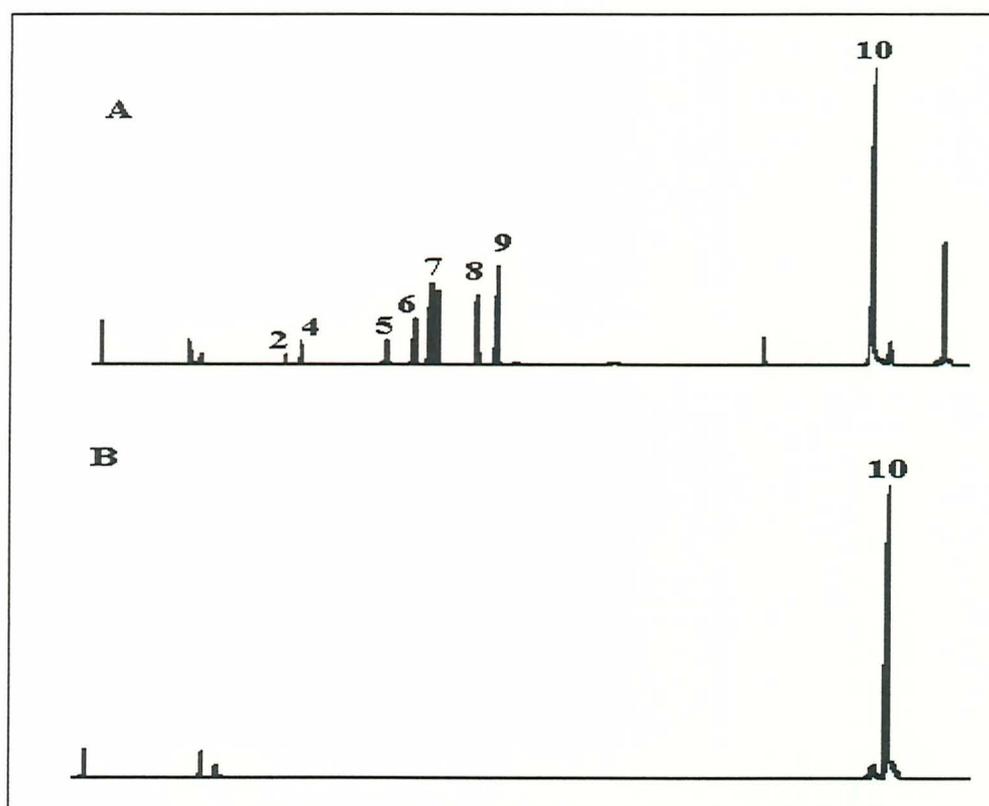


Figura 19: Cromatogramas das Frações de Bases e Neutros da Mistura de Padrões Fenólicos Derivatizada Eluída em colunas com 10 g de Sílica Modificada com KOH (A) e 10 g de Resina Trocadora de Íons (B) Obtidos no Sistema GC/MS. Os Picos Assinalados Estão Identificados na Tabela XII

5.4) GRAU DE RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PELO MÉTODO PROPOSTO

A Figura 20 apresenta os cromatogramas de íon total para uma mistura de padrões fenólicos derivatizados a 100 ppm não eluída (A) e após eluição em uma coluna contendo 10 g de resina trocadora de íons (B). A Tabela XIII apresenta o grau de recuperação para os compostos fenólicos obtidos através da comparação das áreas da mistura de padrões não eluídos e eluídos em uma coluna contendo 10 g de resina trocadora de íons. Porém, como não há possibilidade de trabalhar com os padrões de todos os compostos presentes nos extratos fenólicos dos alcatrões, seria incorreto utilizar estes índices de retenção como fatores de correção, na fase de quantificação, uma vez que estaríamos nos referindo apenas a uma fração dos compostos identificados.

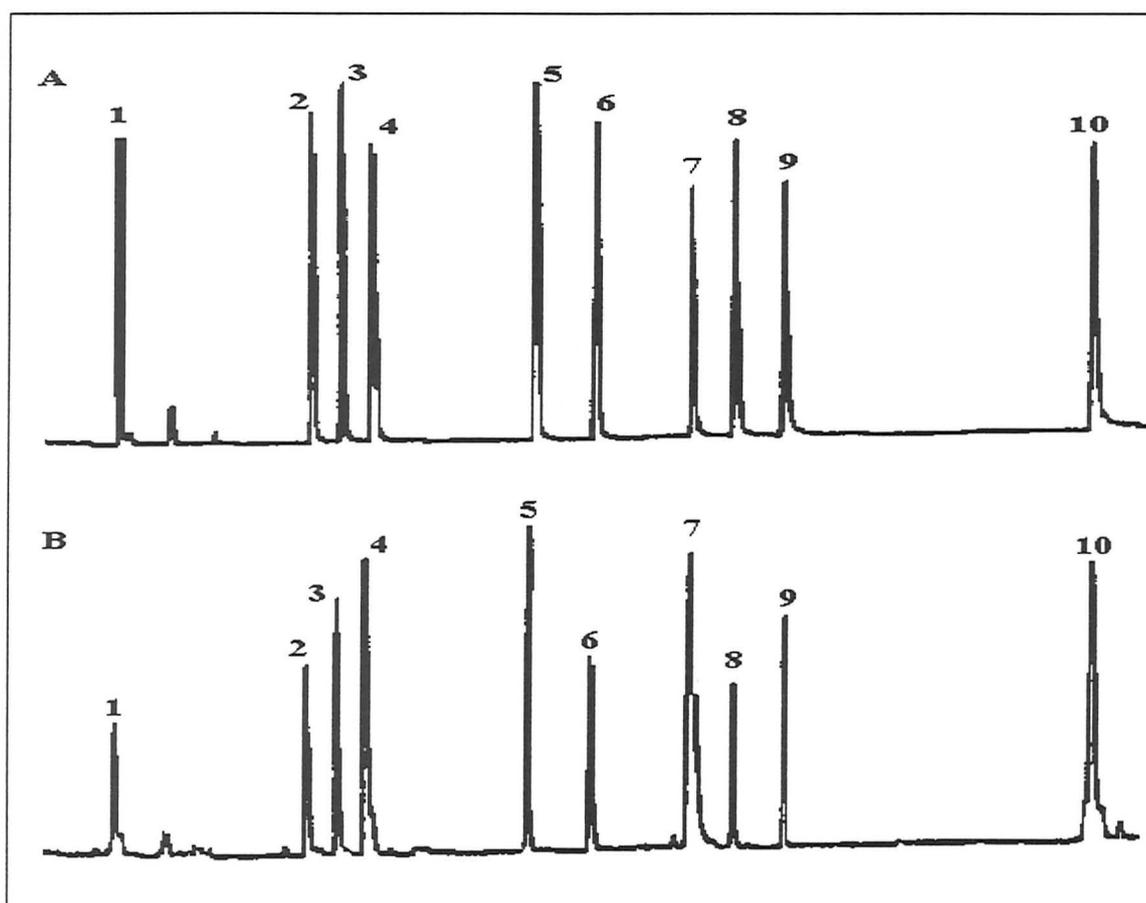


Figura 20: Cromatogramas da Mistura de padrões Fenólicos a 100 ppm Derivatizada Não Eluída (A) e Eluída em Coluna Contendo 10 g de Resina Trocadora de Íons (B) Obtidos no Sistema GC/MS. Os Picos Assinalados Estão Identificados na Tabela XII

Tabela XIII: Grau de Recuperação para Compostos Fenólicos Presentes em Uma Mistura de Padrões a 100 ppm, Eluídos em Coluna Contendo 10 g de Resina Trocadora de Íons

Composto	% de recuperação
fenol	59,95
o-cresol	67,26
m-cresol	70,40
p-cresol	80,07
2-etilfenol	94,11
2,5-dimetilfenol	69,83
4-etilfenol	99,94
2,3-dimetilfenol	70,68
3,4-dimetilfenol	84,64

5.5) COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS MÉTODOS DE IEC E LLE PARA O ALCATRÃO ELIANE

A análise da Tabela XIV, que apresenta os rendimentos em massa para os fenóis obtidos aplicando-se a metodologia desenvolvida e a extração líquido-líquido a uma amostra de alcatrão Eliane, torna evidente a superioridade do método de extração de fenóis usando como fase estacionária a resina macroreticular Amberlyst A-27TM, sobre o método de referência.

Tabela XIV: Comparação dos Resultados da Extração de Fenóis Pelos Métodos de LLE e IEC.

Método	Massa da amostra (g)	Massa de fenóis (g)	% de fenóis em massa
resina trocadora de íons (média)*	0,1967	0,0897	45,60
extração líquido-líquido (média)*	0,1994	0,0456	22,87

* média de três determinações para cada método

Estes resultados podem ser explicados pelos seguintes fatos:

a) À medida em que aumenta o peso molecular de compostos orgânicos ocorre um decréscimo de polaridade. Desta forma, os fenóis de maior peso molecular tendem a ser menos solúveis na fase aquosa, por seu caráter hidrofóbico, permanecendo na fase orgânica, mesmo na forma salina (sal de Na⁺).

- b) A formação de emulsões muito estáveis, provoca muitas perdas de fenóis que permanecem na fase orgânica.
- c) A presença de grupos substituintes doadores de elétrons (grupos alquila por exemplo) que desestabilizam o íon fenolato diminui, a possibilidade de formação de sais de sódio na fase aquosa.
- d) A separação das fases é de difícil visualização e o número excessivo de procedimentos aumenta a possibilidade de propagação de erro.

5.6) ANÁLISE QUALITATIVA DOS FENÓIS

Os fenóis contidos em 200 mg de cada amostra foram isolados através de IEC, em suas condições ideais, ou seja, 10g de resina 60 mL de n-hexano, 70 mL de HCOOH/éter etílico (1:6).

Estas análises foram realizadas em triplicata para cada alcatrão estudado. A Tabela XV apresenta o rendimento em massa para este procedimento.

TABELA XV: Rendimento em Termos de % de Fenóis das Frações Ácidas Obtidas por IEC

Amostra ^a	% fenóis total médio ^b
Alcatrão Ceusa	44,72
Alcatrão Eliane	45,60
Óleo de xisto	23,53

^aMassa média das amostras: 200 mg

^bCom base em determinação em triplicata para cada amostra

A Figura 21 apresenta os cromatogramas das frações ácidas dos alcatrões Ceusa e Eliane e do óleo de xisto.

Estes compostos foram positivamente identificados com o uso de padrões e através de pesquisa na biblioteca do sistema GC/MS (NBS Library-34.000 compostos).

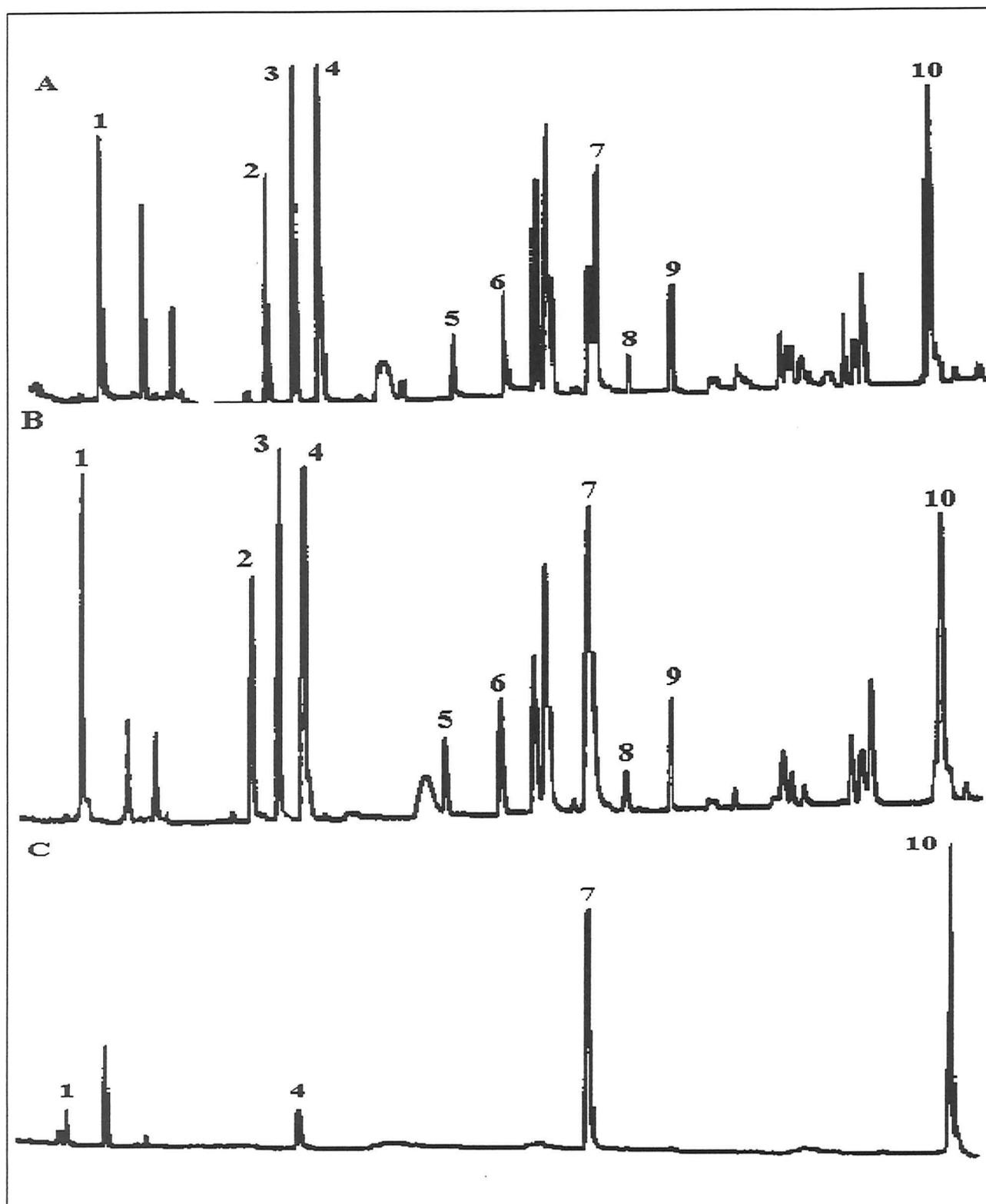


Figura 21: Cromatogramas das Frações Ácidas dos Alcatrões Ceusa (A) e Eliane (B) e do Óleo de Xisto (C). Os Picos Assinalados Estão Identificados na Tabela XII.

5.7) ANÁLISE QUANTITATIVA DE FENÓIS

5.7.1) ALCATRÃO CEUSA

A Tabela XVI apresenta os resultados da quantificação dos compostos fenólicos encontrados no alcatrão Ceusa. Estes resultados demonstram que o método escolhido para as fases de pré-concentração e quantificação de fenóis é eficiente e apresenta boa repetibilidade.

Tabela XVI: Resultados da Quantificação de Fenóis no Alcatrão Ceusa.

Composto	Concentração na amostra (ppm)*	desvio-padrão
fenol	17,67	0,005
o-cresol	23,68	0,002
m-cresol	51,02	0,002
p-cresol	56,31	0,002
2-etilfenol	14,06	0,003
2,5-dimetilfenol	13,61	0,004
4-etilfenol	211,12	0,012
2,3-dimetilfenol	7,04	0,016
3,4-dimetilfenol	18,41	0,005

*Média de 9 injeções

Massa média das amostras: 200 mg

Por outro lado, pode-se concluir, também, que os principais constituintes fenólicos do alcatrão Ceusa são, os isômeros cresol e o 4-etilfenol, além de outros compostos fenólicos monoaromáticos apresentando até dois substituintes alquila.

A alta concentração de compostos fenólicos neste tipo de alcatrão viabiliza a sua utilização como fonte de matéria-prima para as indústrias química, farmacológica, de tintas e corantes.

A aparência e a resolução dos picos cromatográficos demonstram claramente que o método de derivatização e as condições de análise por GC/FID também foram escolhidos de forma apropriada.

5.7.2) ALCATRÃO ELIANE

A Tabela XVII apresenta os resultados da quantificação dos compostos fenólicos encontrados no alcatrão Eliane.

A Tabela XVII também revela que a constituição química dos dois alcatrões (Ceusa e Eliane) é muito semelhante tanto em termos qualitativos quanto quantitativos. Desta forma as afirmações e conclusões feitas na análise do alcatrão Ceusa também são válidas para o alcatrão Eliane.

Tabela XVII: Resultados da Quantificação de Fenóis no Alcatrão Eliane

Composto	Concentração na amostra (ppm)*	desvio-padrão
fenol	45,55	0,019
o-cresol	35,73	0,007
m-cresol	66,63	0,014
p-cresol	73,35	0,016
2-etilfenol	8,13	0,005
2,5-dimetilfenol	13,43	0,003
4-etilfenol	190,70	0,199
2,3-dimetilfenol	5,84	0,001
3,4-dimetilfenol	16,30	0,003

*Média de 9 injeções

Massa média das amostras: 200 mg

5.7.3) ÓLEO DE XISTO

A Tabela XVIII apresenta os resultados da quantificação dos compostos fenólicos encontrados no óleo de xisto.

Tabela XVIII: Resultados da Quantificação de Fenóis no Óleo de Xisto

Composto	Concentração na amostra (ppm)*	desvio-padrão
fenol	4,53	0,005
o-cresol	traços	0
m-cresol	abaixo do limite de detecção	0
p-cresol	6,07	0,014
2-etilfenol	abaixo do limite de detecção	0
2,5-dimetilfenol	abaixo do limite de detecção	0
4-etilfenol	120,09	0,006
2,3-dimetilfenol	abaixo do limite de detecção	0
3,4-dimetilfenol	abaixo do limite de detecção	0

*Média de 9 injeções

Massa média das amostras: 200 mg

Nesta amostra, constata-se a alta concentração do 4-etilfenol, assim como nas amostras anteriores, embora em índices um pouco inferiores àqueles verificados nas amostras de alcatrão Ceusa e Eliane.

Os resultados da quantificação dos três tipos de amostra se encontram em a acordo com as previsões feitas a partir das análises preliminares das amostras brutas e frações ácidas (análise elementar, infravermelho e RMN¹H). As baixas quantidades de compostos fenólicos encontrados no óleo de xisto (com excreção do 4-etilfenol) são surpreendentes, levando-se em conta que o carvão e o xisto apresentam características de formação bastante semelhantes. A razão para estas diferenças, talvez possa ser creditada aos diferentes tratamentos térmicos aos quais são submetidos o carvão e o óleo de xisto. Sabe-se que, dependendo das condições de processamento, fenol e isômeros cresol podem sofrer reações de condensação de anel aromático, formando tetralina e dibenzofurano ou reações de eliminação do carbono portador da hidroxila com formação de ciclopentadieno e monóxido de carbono ou ainda reação de hidrogenação com formação de benzeno e metano^(87,88).

Infelizmente, a disponibilidade de dados sobre análise quantitativa de fenóis em óleo de xisto na literatura, empregando cromatografia de troca iônica e o detalhamento das transformações químicas que ocorrem durante o processamento do xisto ainda são bastante escassos, tornando inoportuna qualquer conclusão a este respeito.

CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho podem ser resumidas em tópicos tais como:

1) ANÁLISE PRELIMINAR DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

A análise elementar das amostras brutas e a análise de espectroscopia no IV e RMN¹H das amostras brutas e frações ácidas foram muito importantes para a formulação de algumas previsões com relação às suas características químicas, tais como:

- Elevado grau de aromaticidade das amostras brutas de alcatrão de carvão;
- Elevados teores de oxigênio, indicando quantidades consideráveis de compostos fenólicos nas amostras;
- Alto grau de substituição do anel aromático dos compostos fenólicos encontrados para todas as amostras estudadas;

2) TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1) Extração líquido-líquido

Esta técnica, aplicada à extração de fenóis, apresentou:

- Baixo rendimento na extração dos fenóis;
- Elevado tempo de análise,

- Elevado número de passos experimentais do método, o que favorece a perda de amostra;
- Formação de emulsões estáveis provocando a permanência de boa parte dos compostos fenólicos na fase orgânica da mistura;
- Variações na recuperação associadas ao aumento do peso molecular do composto a ser extraído.

2.2) Sílica modificada com KOH

Os ensaios realizados com sílica modificada com KOH levam às seguintes conclusões:

- A técnica mostrou-se inadequada, com baixos rendimentos;
- A retenção é dependente do pH e do impedimento espacial para moléculas com substituintes volumosos;
- Ocorre a saturação da fase estacionária mesmo para pequenas quantidades de amostra.

2.3) Cromatografia de troca iônica.

A técnica de IEC utilizando resina trocadora de íons Amberlyst A-27TM como fase estacionária, foi aquela que apresentou:

- Melhores resultados, com relação à extração de compostos fenólicos das amostras de alcatrão de carvão e de óleo de xisto, em escala preparativa.

- Rendimento percentual em massa da extração desta técnica praticamente 100% superior às extrações utilizando sílica modificada e LLE.
- Mostrou-se, também, a mais rápida das técnicas de pré-concentração das amostras usadas.
- A técnica é economicamente viável uma vez que a resina trocadora de íons pode ser recuperada mediante processos simples de purificação. Este fato torna possível a sua reutilização, substituindo com vantagens, o processo ABN normalmente utilizado na indústria, para tratamento do alcatrão de carvão e do óleo de xisto.

3) ANÁLISE INSTRUMENTAL

As técnicas de GC e GC/MS, mostraram-se apropriadas para as análises qualitativa e quantitativa das frações ácidas das amostras. Particularmente, a técnica de GC mostrou-se extremamente rápida, (com tempos de análise em torno de 30 minutos), seletiva, sensível e com excelente repetibilidade.

4) TIPO DE FENÓIS ENCONTRADOS

- Foram encontrados fenol e alquil-fenóis de reconhecida utilização farmacológica, indicando a possibilidade de recuperação destes compostos a partir das matrizes estudadas.
- O Aspecto ambiental não pode ser esquecido, uma vez que estas substâncias apresentam caráter co-carcinógeno reconhecido.

5) QUANTIDADE DE FENÓIS ENCONTRADOS

- As quantidades de compostos fenólicos encontrados nas amostras estudadas justificam seu isolamento, para utilização como insumos nas indústrias farmacológica, de tintas e corantes e de química fina, principalmente em relação ao fenol, isômeros cresol e 4-etilfenol que ainda hoje são importados pelas indústrias brasileiras.
- A extração de compostos fenólicos de combustíveis fósseis como carvão e óleo de xisto permitirá a economia de milhões de reais em divisas com relação à importação de insumos e o barateamento de produtos manufaturados, além da preservação do ambiente natural que seria poupado da presença destas substâncias.

6. COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS ESTUDADAS:

- Os alcatrões Eliane e Ceusa apresentaram-se muito semelhantes em todas as suas características, incluindo teor e qualidade dos fenóis extraídos;
- Óleo de xisto difere grandemente dos alcatrões, especialmente pelo grau de aromaticidade, teor de fenóis e qualidade dos fenóis extraídos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE
TRABALHO

Este trabalho, até a data de sua apresentação, gerou a seguinte produção científica:

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais:

1. Nascimento F^o, I.; Salani, A.; Graffitti, D.; Vale, M.G.R. e Caramão, E.B., “Solid Phase Extraction of Phenols From Brazilian Coal Tar”, trabalho apresentado durante o Congresso Latino Americano de Cromatografia (COLACRO), Caracas, Venezuela, janeiro de 1996, resumo publicado nos anais do Encontro.
2. Nascimento, F^o, I.; Pissolatto, T.M.; Schossler, P.; Geller, A.M.; Graffitti, D.; Salani, A. and Caramão, E.B., “Solid Phase Extraction Applied to Phenols in Coal Gasification by-Products”, trabalho apresentado durante o International Colloquium on Process Related Analytical Chemistry in Environmental Investigations, Gramado, RS, Brasil, maio de 1996, resumo publicado nos Anais do Colóquio, pp. 48.
3. Salani, A; Graffitti, D.; Schossler, P.; Nascimento F^o, I.; Pissolatto, T.M. e Caramão, E.B., “Estudo Comparativo de Fenóis em Licor de Gaseificação e Alcatrão de Carvão Usando Extração em Fase Sólida“, trabalho apresentado durante o VIII Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, RS, setembro de 1996, resumo 195 publicado nos Anais do Encontro, página 53.
4. Nascimento F^o, I. e Caramão, E.B., “Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a Extração de Fenóis em Alcatrões de Carvão”, trabalho apresentado durante o IV Seminário de Química Analítica da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, RJ, dezembro de 1996, resumo publicado nos Anais do Seminário, página 43
5. Nascimento F^o, I., Vale, M.G.R. and Caramão, E.B., “GC/MS (Sim Mode) Applied to the Quantification of Alkyl Phenols in Coal Tar”, trabalho apresentado durante o 19th International Symposium in Capillary Chromatography”, Wintergreen, USA, maio de 1997, resumo publicado nos anais do Encontro, páginas 292-293.

6. Nascimento F^o., I.; Godoi, M.N. e Caramão, E.B., “Determinação Quantitativa de Fenóis em Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante a 20^a REUNIÃO ANUAL DA SBQ, Poços de Caldas, MG, maio de 1997, resumo n^o AB-05, publicado nos Anais da Reunião.
7. Nascimento Filho, I., Godoi, M.N. e Caramão, E.B., “Comparação dos Métodos de Cromatografia de Adsorção (CA) e Troca Iônica (CTI) para a Retenção de Fenóis de Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante o V ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL - SBQ SUL, Porto Alegre, RS, outubro de 1997, resumo n^o QA-001, publicado nos Anais do Encontro.
8. Godoi, M.N.; Nascimento Filho, I. e Caramão, E.B., “Uso da Cromatografia de Troca Iônica para o Estudo de Fenóis em Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante o IX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS, Porto Alegre, RS, setembro de 1997, resumo n^o 135, publicado na página 43 dos Anais do Encontro.

Trabalhos publicados em revistas nacionais e internacionais:

1. Irajá do Nascimento Filho e E.B. Caramão, “Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a Extração de Fenóis em Alcatrões de Carvão”, trabalho publicado na Revista CIÊNCIA TÉCNICA PETRÓLEO, volume 1, páginas 59 a 64, dezembro de 1997.

SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS

TRABALHOS

1. Aplicar e/ou desenvolver novos métodos para o isolamento de compostos fenólicos presentes em combustíveis fósseis.
2. Estudar a viabilidade econômica do uso de fenóis extraídos de alcatrão de carvão, pelo método desenvolvido, como matéria-prima para as indústrias de medicamentos e corantes, por exemplo.
3. Estudar a possibilidade de aplicação do método desenvolvido para resina trocadora de íons, na análise de compostos fenólicos em amostras ambientais e “chorume” (líquido escuro resultante da decomposição do lixo orgânico) por exemplo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Perspectivas de Aproveitamento dos Produtos e Subprodutos da Industrialização do Xisto, Superintendência da Industrialização do Xisto-SIX, Petrobrás, 1993.
- 2) Bailey, M., Journal of Chemical Education (51), 7, 1974.
- 3) Da Cunha, J.C.C. in Anais do I Encontro de Pesquisadores em Carvão do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, dezembro de 1985, pág. 122.
- 4) Fontes Energéticas Brasileiras, Inventário/Tecnologia, Carvão Mineral, Diretoria de Engenharia de Geração, Divisão de Tecnologia de Energia, CHESF, BRASCEP, vol. 1, 1987.
- 5) -----vol. 3, 1987.
- 6)-----vol. 2, 1987.
- 7) Caramão, E.B., in Anais do I Encontro de Pesquisadores em carvão do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, dezembro de 1985, pag. 101.
- 8) Morrison R.; Boyd R. , “Química Orgânica”, tradução M.Alves da Silva, sétima edição, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1973.
- 9) Brenner, P.R.W. , Dissertação de Mestrado, PPGEEM, UFRGS, 1984.
- 10) Ribeiro, T.M.H. e Brenner, P. R.W., “Contribuição ao Estudo da Fração Neutra do Alcatrão de Carvão Gaúcho”, trabalho apresentado durante a 36° Reunião Anual da SBPC, 1984.
- 11) Ribeiro, J.L., Dissertação de Mestrado, PPGEEM, UFRGS, 1985.
- 12) Caramão, E.B. e Brenner, P.R.W., “Contribuição ao Estudo de Bases Nitrogenadas do Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante a 36° Reunião Anual da SBPC, São Paulo, 1984.

- 13) Caramão e Moro, C.C., “Extração e Análise de Bases Nitrogenadas do Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante o XVI Congresso Latino-Americano de Química, RJ, 1984.
- 14) Caramão, E.B. e Gomes, L.M.F., “Extração e Análise de Bases Nitrogenadas do Alcatrão de Carvão”, trabalho apresentado durante a 2º Reunião Regional-Sul da SBPC, Blumenau, 1985.
- 15) Caramão, E.B., “Determinação da Reatividade em, Relação ao CO₂, de Carvões Sul-brasileiros: Estudo Comparativo e Dependência com o Teor de Cinzas”, dissertação de mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1979.
- 16) Ribeiro, T. M.H.; Brenner, P.R.W. e Silva, J. “Extração de Bases Nitrogenadas do Alcatrão de Carvão Estudo Quantitativo”, trabalho apresentado durante a 37º Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, 1985.
- 17) Sanches, P., “Aplicação de Cromatografia Líquida Preparativa ao Estudo de Compostos Nitrogenados em Alcatrão de Carvão e Óleo de Xisto”, Dissertação de Mestrado, CPG-Instituto de Química, UFRGS, 1997.
- 18) Peralba, M.C.R., “Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes e Carvões Sul-brasileiros”, tese de doutorado, Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de S. Carlos - USP - SP, 1990.
- 19) Pizzolato, T.M., “Desenvolvimento de Metodologia Analítica Para a Determinação de Compostos Orgânicos, por Cromatografia Gasosa Utilizando Extração em Fase Sólida”, Tese de Doutorado, PPGEM-UFRGS, 1997.
- 20) Pizzolato, T.M.; Schossler, P.; Geller, A.M., Caramão, E.B.; and Martins, A.F., J. High Resolution Chromatography and Chromatographic Communications, 19, 57, 1996.
- 21) Vale, M.G.R., “Hidrocarbonetos Poliaromáticos em Derivados de Carvão Brasileiro”, Tese de Doutorado, PPGEM-UFRGS, 1997.

- 22) Dariva, C.; Oliveira, J.V.; Vale, M.G.R. and Caramão, E.B., The 4th Inter. Symp. on Supercritical Fluids , Sendai, Japan, pp.291-194, may 11-14, 1997.
- 23) Encyclopedia of Chemical Technology, vol.16, pag .333, 1982.
- 24) Tromp, P.J.J. and Moilijn, J., In “New Trends in Coal Science”, (Ed. Y.Yürüm), Kluwer Academic Publishers, 305-338, 1988.
- 25) Schobert, H., Journal of Chemical Education (66), 3, 242, 1989.
- 26) Caramão, E.B., “Caracterização Química de Alcatrão de Carvão”, tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, São Carlos, SP, 1991.
- 27) Given, P.H., Fuel (39), 147 1960.
- 28) Wiser, W.H., Preprint, ACS, Div. Fuel Chem. (20), 122, 1975.
- 29) Pitt, G.J., In “Coal and Modern Coal Processing: An Introduction”, (Eds. G.J. Pitt and G.R. Millward), Academic Press, New York, 27, 1979.
- 30) Lander, W.R. In Gibson (Ed.) J. Inst. Fuel (51), 67, 1978.
- 31) Solomon, P.R., In “New Approaches in Coal Chemistry”, (Eds. B.D. Blaustein, B.C. Bockart and S. Freidman), Am.Chem. Soc. Symposium Series, 169, 61, 1981.
- 32) Shinn, J.H., Fuel (63), 1187, 1984.
- 33) Davidson, R.M., In “Coal Science” vol.1, (Eds. M.L. Gorbaty, J.M. Larsen and I.Wender), Academic Press, New York, 83, 1982.
- 34) Marzec, C.A., Anal. and Appl. Pyrolysis (8), 241, 1985.
- 35) Zygmunt, J.S.; Keith, D.B. and Bernard F. Fuel (61), 9, 817, 1982.
- 36) Rademacher, P.; Gilde, H.G., Journal of Chemical Education, 53(12), 757, 1976.

- 37) Afonso, J.C., Schmal, M., Cardoso, J.N. and Frety, R., Ind. Eng. Chem. Res.,(30), 9, 2134, 1991.
- 38) Afonso, J.C., Schmal, M., and Cardoso, J.M., Ind. Eng. Chem. Res.,(31), 4, 2134, 1991.
- 39) Novotny, M.; Strand, J.W.; Smith, S.L.; Wisler D. and Schwende, Fuel (60),3, 213, 1981.
- 40) Hertz, H.S.; Brown, J.M.; Chesler, S.N.; Guenther, F.R.; Hilpert, L.R.; May, W.E.; Parris, R.M. and Wise, S.A., Anal. Chem.,(52), 1650, 1980.
- 41) Seshadri, K.S.; Young, D.C. and Cronauer, D.C., Fuel (64),1, 1985.
- 42) Yokoyama, S.; Uchino, H.; Katoh, T.; Sanada, Y. and Yoshida, T., Fuel (60),3, 254, 1981.
- 43) Hertz, H.S.; Brown, J.M.; Chesler, S.N.; Guenther, F.R.; Hilpert, L.W., May, W.E.; Parrys, R.M.; Wise, S.A., Anal. Chem. (52),1650, 1980.
- 44) Burchill, P.; Herod,A.A.; Mahon, J.P. and Pritchard, E., Journal of Chromatography, (265), 223, 1983.
- 45) Hennion, M. and Pichon, V., Environ. Sci. Technol. (28),13,576 A, 1994.
- 46) Farcasiu, M., Fuel (56),1,9, 1977.
- 47) Bockrath, B.C.; Schöreder, K.T. and Steffgen, F.W. Anal. Chem (51),8, 1164, 1979.
- 48) Wilson, B.W.; Petersen, M.R.; Pelroy, R.A.; Cresto, J.T., Fuel (60),289, 1981.
- 49) Schiller, J.E.; Mathiason, D.R., Anal. Chem. (49),1225, 1977.
- 50) Jewell, D.M.; Webwr, J.H.; Bungler, J.W.; Plancher, H.; Latham, D.R., Anal. Chem. (44),1891, 1977.
- 51) Karam, H.S. Macnall, H.M.; Lanças, F.M. LC-GC, (5), 41, 1987.

- 52) Later, D.W.; Lee., M.L.; Bartle, K.D.; Kong, R. C. and Vassilaros, D.L., Anal. Chem., (53),11, 1612, 1981.
- 53) Helene, M. E. M. e Sobera, N.M.M., Ciência e Cultura (31),11, 1243, 1979.
- 54) IPCS International Programme of Chemical Safety- Environmental Health Critéria 161, Phenol, published under the joint sponship of the United Nations Enviroment Programme, The International Labor Organization, and The World Health Organization, Geneva, Switerland, 1994.
- 55) Kennedy, J.H. “Analitycal Chemistry: Principles”, Saunders College Publishing, New York, USA,760-766, 1990.
- 56) Fritz, J. S.,Anal. Chem. (59),4, 335A, 1987.
- 57) Rosset, R. and Caude, M., Journal of Chromatography (167), 125, 1978.
- 58) Ramijak, Z.; Solc, A.; Arpino, P. Schmitter, J. and Guiochon, G., Anal. Chem. (49),8, 1222, 1977.
- 59) Schmitter, J., Ignatiadis, I. Arpino, P. and, Guiochon, G., Anal. Chem. (55),11, 1685, 1983.
- 60) Anders, D.E.; Doolittle, F.G. and Robinson, W.E., Geochimica et Cosmochimica Acta (39), 1423, 1975.
- 61) Stuckenbruck, P., “Aspectos Analíticos em Estudos de Fenóis por Cromatografia Gasosa”, dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986.
- 62) Tesarova, E.; Pacakova, V., Cromatographia, (17),5, 269, 1982.
- 63) Yu, S.K.T. and Green, J.B., Anal. Chem. (61),11,1260, 1989.

- 64) Cooke, N.E.; Fuller, O.M. and Gaikwad, R.P., Fuel (65),9, 1254, 1986.
- 65) Sleevi, P.; Glass, E. and Dorn, H.C., Anal. Chem. (51),12, 1931, 1979. Kluwer Academic Publishers, 305-338, 1988.
- 66) Bañuls M.V.D. y Rius, F.F., “Cromatografía de Gases I”, (Ed. M.V. Dabrio Bañuls), Ed. Alhambra, S.A., España, 1-3, 1971.
- 67) Lauer, J.C.; Hernandez, D.H.V.; and Cagmiant, D., Fuel (67),10, 1446, 1988.
- 68) Nascimento, I.F. e Caramão, E.B., “Desenvolvimento de Metodologia Analítica Para a extração de fenóis em alcatrão de carvão”, Trabalho apresentado durante o Seminário de Química Analítica, CENPES, PETROBRÁS, Rio de Janeiro, em dezembro de 1996.
- 69) Lee, M.L. and Novotny, M., Anal. Chem. (48),2, 405, 1976.
- 70) Gosinsky, T.A., Environmental Science Tchnology, (9),7, 634, 1975.
- 71) Bartle, K.D., In “New Trends in Coal science”, (Ed. Y.Yürüm), Kluwer Academic Publishers, 169-186, 1988.
- 72) SUPELCO, INC., GC-GC Bulletin, 742 G., 1987.
- 73) Creaser, C.S.; Koupai-Abyasani, M.R. and Stpenson, R.G., Journal of Cromatography, (478), 415, 1989.
- 74) Freedman, R.W. and Croitoru, P.P., Anal. Chem.(36), 7, 1389, 1964.
- 75) Rychnovsky, S.D. and Hoye, R.C., J. Am. Chem. Soc. (116), 1753, 1994.
- 76) Green, J.B.; Shirley, K.T.Y. and Vrana, R.P. Journal of High Resolution Cromatography, (478), 415, 1989.
- 77) Sweeley, C.C.; Bentley, R.; Makita, M.; Wells, W.W., J. of Am. Chem. Society (20),8, 2497, 1963.
- 78) Rosenfield, J.M.; Crocco, J.L. Anal. Chem. (50),6, 701, 1978.

- 79) Thio, A., Kornet, M.J.; Najm, S.; Culberstons, X., Anal. Letters (25),5,947, 1992.
- 80) Moeder, M.Z.; Stach, J.D. and Herzsuch, R., Fuel (68),11, 1422, 1989.
- 81) Davis, R., Frearsn, M., "Mass Spectrometry", Analytical Chemistry by Open Learning, University of Greenwich, London, pag. 1, 1992.
- 82) Monteys, E.G., In "Cromatografia de Gases II", (Ed. M.V. Dabrio Bañuls), Ed. Alhambra, S.A., España, 122, 1973.
- 83) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", trad. Ricardo Bicca de Alencastro, Ed. Guanabara Koogan.
- 84) Afonso, J.C., Schmmal, M., Cardoso, J.N., Ind. Chem. Res., (31), 1045, 1992.
- 85) Carey, F.A., "Organic Chemistry", second edition, McGraw-Hill, inc., New York, 978-1002, 1992.
- 86) Snyder, L.R. and Saunders, D.L., in "Chromatography in Petroleum Analysis", Ed. Klaus H. Altgelt and T.H. Gouw, Marcel Dekker, Inc., New York, pp 216 - 257, 1979.
- 87) Cypres, R. et Bettens, B., Tetrahedron (31), 359, (1975).
- 88) Cypres, R. et Bettens, B., Tetrahedron (31), 353, (1975).
- 89) Encyclopedia of Chemical Technology, Edited by Raymond E. Kirk and Donald F. Othmer, Interscience Encyclopedia, Inc., New York, Vol. 4, 600-603, 1949.
- 90) Caramão, E.B. e Peralba, M.C.R., "Cromatografia Gasosa Avançada" in XXXIV Congresso de Química, ABQ-RS, P. Alegre, Outubro de 1994.
- 91) Buzon, J. et ali, "Practical Manual of Gas Chromatography", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1969.

- 92) Utrilla, M.R. In "Cromatografia de gases II", (Ed. M.V. Dabrio Bañuls) Ed. Alhambra, S.A., España , 20-37, 1973.
- 93) Fredes, M.E.F., Monografia Submetida à Banca do Curso de Especialização do Instituto de Química e Geociências da Universidade Federal de Pelotas, maio, 1995.

ANEXOS

ANEXO 1

ISOLAMENTO DOS ISÔMEROS CRESOL ⁽⁸⁹⁾

Este anexo se destina a apresentar de forma resumida algumas das inúmeras maneiras de recuperação, separação e purificação dos compostos fenólicos, obtidos a partir de combustíveis fósseis, a fim utilizá-los como matéria prima em indústrias químicas em geral, ilustrando, portanto, a possibilidade real de aproveitamento desta matéria prima.

O concentrado fenólico é submetido à destilação fracionada sob vácuo, fornecendo as frações de fenol, o-cresol, uma mistura de p-cresol e m-cresol e xilenol. O o-cresol pode ser separado dos isômeros m- e p- por destilação.

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS META E PARA CRESOL

1) Alquilação

Neste procedimento, os isômeros m- e p-cresol são separados por alquilação com isobutileno. Os produtos di-tercbutilados são isolados por destilação fracionada e posteriormente desbutilados. A desbutilação pode ser feita com ácidos fortes e sais ácidos.

2) Fenol

De acordo com este método, o m-cresol forma um produto de adição com o fenol quando estes são misturados em determinadas proporções. O processo requer baixas temperaturas e um hidrocarboneto é usado como solvente. O complexo m-cresol-fenol é separado por cristalização e o m-cresol é recuperado por destilação do composto de adição.

3) Piridina

Este método também lança mão da formação de compostos de adição. A 2,6-lutidina (2,6-dimetilpiridina) se combina com o m-cresol, para formar um composto de adição entre -5 e -15°C. O produto é separado e sofre destilação fracionada para fornecer o m-cresol. O p-cresol pode ser separado de uma mistura de cresóis por formação, separação e destilação fracionada de produtos de adição cristalinos com 4-picolina (4-metilpiridina), 2,3,6-colidina (2,3,6-trimetilpiridina) ou quinaldina (2-metilquinolina).

3) Uréia

Neste método a mistura de cresóis é tratada com uréia para a formação de um composto de adição com o m-cresol. Este também é um produto de adição na forma cristalina que pode ser separado da mesma forma que os demais compostos de adição descritos anteriormente.

ANEXO 2

CROMATOGRAFIA GASOSA QUANTITATIVA

É um fato conhecido que a área sob um pico cromatográfico é proporcional à quantidade de amostra que lhe deu origem. Portanto pode-se escrever:

$$A_i = f_i \times C_i$$

onde: A_i = área; f_i = fator de resposta; C_i = concentração

Desta forma, a utilização da Cromatografia a Gás para fins quantitativos depende do preciso conhecimento da área sob o pico e do fator de proporcionalidade que permita a conversão desta área em concentração⁽⁹⁰⁾.

A área sob o pico pode ser determinada usando-se uma das seguintes técnicas:

- a) integradores automáticos (mecânicos, eletromecânicos ou eletrônicos);
- b) planímetros;
- c) recortando o pico e pesando o papel em balança analítica;
- d) multiplicando a altura do pico (H) pela largura na metade de sua altura;
- e) calculando a área do triângulo formado ao traçar-se as tangentes nos pontos de inflexão do pico, considerando-se a linha base do cromatograma como linha base do triângulo.

De todas essas técnicas, a mais usada hoje em dia é a integração automática.

1) INTERPRETAÇÃO QUANTITATIVA DE UM CROMATOGRAMA

Existem dois métodos de análise quantitativa de cromatogramas amplamente empregados e divulgados na literatura^(90,91) que se denominam normalização interna e padronização interna cujas descrições vêm a seguir.

MÉTODO DA NORMALIZAÇÃO INTERNA

Após obter-se o cromatograma, e a área de cada pico (ou um número proporcional à área), somam-se todas as áreas e calcula-se a área normalizada para cada pico (A%).

$$A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = \sum_i A_i$$

$$\%A = (A_i / \sum_i A_i) \times 100$$

A composição calculada neste modelo está relacionada diretamente com a quantidade dos componentes da amostra. Quando todos os f_i forem iguais a 1, o percentual de área será igual à concentração daquele componente. A desvantagem deste método é que todos os componentes da amostra devem ser cromatografados e seus f_i calculados (se forem diferentes de 1).

B) MÉTODO DA PADRONIZAÇÃO INTERNA

Este é, talvez, o método mais utilizado na avaliação quantitativa de um cromatograma. Consiste em preparar soluções com uma concentração de padrão interno fixa, variando a concentração da substância em que se está interessado em determinar na mistura desconhecida. Após ter sido obtido o cromatograma de cada solução, usando-se as mesmas condições de análise, calcula-se a razão entre a área do pico da substância desconhecida e a área do pico do padrão interno para cada solução.

Constrói-se, então, um gráfico plotando-se as razões contra as concentrações da substância nas diversas soluções. A seguir, adiciona-se à mistura de concentração desconhecida, a mesma concentração do padrão interno que foi utilizado para a construção do gráfico. Calcula-se a razão entre a área da substância desconhecida e a área do padrão. Com este valor obtido entra-se no gráfico anteriormente construído e obtém-se diretamente a concentração da substância em questão. Este método apresenta as seguintes vantagens:

- uma vez construída a curva de calibração, é necessária apenas uma análise para que se obtenha a concentração do componente em questão na mistura.

- visto que a determinação é relativa, as condições analíticas não precisam ser reproduzidas exatamente.
- os fatores de resposta para os detectores não precisam ser determinados.

Por outro lado, é recomendável que o pico do padrão interno esteja próximo e resolvido do pico da substância a ser determinada e a concentração do padrão, interno deve ser escolhida de tal forma que ambos os picos, padrão e amostra, sejam analisados na mesma atenuação.

Existe, ainda um outro método de quantificação defendido por Utrilla⁽⁹²⁾ que considera as seguintes etapas:

- a) é feita uma mistura de padrões com os mesmos componentes do problema e em quantidades conhecidas, o mais próximas possível do problema.
- b) injeta-se o padrão e obtém-se o cromatograma.
- c) Como todos os picos têm massa e área conhecidas, pode-se escolher qualquer um deles como padrão. Evidentemente o pico padrão deve ser aquele que está melhor resolvido.
- d) Escolhido o pico padrão, pode-se calcular o fator de correção dos outros picos em relação a ele.
- e) Ao se injetar a mistura-problema, as áreas sob os picos são conhecidas. Aplicando-se os fatores de correção calculados anteriormente, as massa dos componentes são dadas por:

$$W_i = f_i \times A_i$$

onde: W_i = massa de um componente i ;

2) CÁLCULO DO FATOR DE RESPOSTA

Uma das maneiras de calcular o fator de resposta, é partir de uma mistura padrão onde os componentes encontram-se nas mesmas concentrações. Desta forma pode-se escrever:

$$C_1 = A_1/f_1 \text{ e } C_2 = A_2/f_2$$

$$\text{logo: } A_1/f_1 = A_2/f_2$$

Atribui-se um valor qualquer a um dos fatores de correção e calcula-se os demais em relação a ele:

$$f_2 = A_2 \times f_1 / A_1, \text{ fazendo-se } f_1 = 1, \text{ tem-se:}$$

$$f_2 = A_2 / A_1$$

Determinados os fatores de resposta, corrige-se a área dividindo-se a mesma pelo correspondente f_i , podendo-se desta forma determinar o percentual da área pela seguinte fórmula:

$$\% A_i = [(A_i/f_i) / \sum_i (A_i/f_i)] \times 100 = \%C_i$$

ANEXO 3

DESENVOLVIMENTO DOS CÁLCULOS DE QUANTIFICAÇÃO

Como já foi dito anteriormente, a concentração de um determinado composto (C) a ser analisado por CG, é proporcional à área de seu pico no cromatograma

$$C \propto A \quad [1]$$

A expressão [1] é transformada em uma igualdade quando nela se introduz uma constante de proporcionalidade que, neste caso, é o fator de resposta (fi) que corresponde à sensibilidade do detector a este componente

$$C \times f_i = A \quad [2]$$

Portanto, conhecendo-se o fator de resposta e a área do pico de um determinado componente, pode-se determinar sua concentração na amostra

$$f_i = A/C \quad [3]$$

É comum o uso de misturas sintéticas em GC. Uma mistura sintética, também conhecida como mistura padrão, é aquela que apresenta os componentes que se acredita que existam na amostra, em concentrações conhecidas e iguais e é usada basicamente para a identificação deste analitos através da comparação de seus tempos de retenção e os tempos de retenção dos compostos na mistura sintética.

À mistura sintética adiciona-se um padrão interno (PI), na mesma proporção dos demais componentes, que também será adicionado à amostra, sempre em concentração conhecida.

Desta forma, tendo-se uma mistura sintética formada pelos componentes X, Y e Z pode-se calcular os fi para todos os componentes através da expressão [3]

$$f_{iX_{sin}} = A_{X_{sin}}/[X]_{sin} \quad [4]$$

Onde $f_{i_{X_{sin}}}$ é o fator de resposta de X na mistura sintética, $[X]_{sin}$ é a concentração de X na mistura sintética e $A_{X_{sin}}$ é a área sob o pico do componente X no cromatograma da mistura sintética.

Porém, na amostra, são desconhecidos tanto o f_i do componente X, quanto sua concentração. Sendo assim, o f_i de X na amostra deve ser relacionado ao do padrão interno, que está presente tanto na amostra quanto na mistura sintética com área sob o pico e concentração conhecidas. Este é o chamado fator de resposta relativo.

$$fir_X = f_{i_{X_{sin}}} / f_{i_{PI_{sin}}} = A_{X_{sin}} / [X]_{sin} / A_{PI_{sin}} / [PI]_{sin} \quad [5]$$

Onde $f_{i_{PI_{sin}}}$ é o fator de resposta do padrão interno na mistura sintética, $A_{PI_{sin}}$ representa a área sob o pico do padrão interno no cromatograma da mistura sintética e $[PI]_{sin}$ é a concentração do padrão interno na mistura sintética.

Como na expressão [5] a concentração do componente X e a concentração do padrão interno na mistura sintética são iguais, esta se resume a

$$fir_X = A_{X_{sin}} / A_{PI_{sin}} \quad [6]$$

Para calcular a concentração do componente X na amostra, pode-se agora lançar mão da expressão

$$[X]_{am} = A_{X_{am}} / fir_X \quad [7]$$

Antes porém é necessário lembrar que a relação entre os fatores de resposta do componente X e o padrão interno na mistura sintética também é válida para as áreas de ambos (área relativa) que é dada pela expressão.

$$Ar = A_{X_{am}} / A_{PI_{am}} \quad [8]$$

Se a área do padrão interno na amostra depende de sua concentração, então:

$$[X]_{Am} = Ar \times [PI]_{Am} / fir_X \quad [9]$$

ANEXO 4

XISTO⁽⁹³⁾

1) ORIGEM GEOLÓGICA

A denominação xisto pirobetumino é usada corretamente para designar uma rocha que, por aquecimento, fornece óleo por consequência da decomposição da matéria orgânica que encerra.

A rocha origina-se pela deposição conjunta de sedimentos (formados de camadas argilosas, silticas e calcárias) em matéria orgânica em ambiente anaeróbico de águas estagnadas.

O querogênio é uma massa disforme resultante da transformação, principalmente de colônias de algas que proliferaram nos lagos em períodos geológicos diversos, do devoniano até o terciário, e ainda se encontra em formação na atualidade. Os principais ambientes de deposição de xisto são grandes lagos, mares de águas rasas, lagunas e pântanos.

Pelo fato de se tratar de rochas sedimentares e estas necessitarem de aquecimento para liberação de matéria orgânica, a nomenclatura mais correta, no caso dos xistos conhecidos no Brasil, é folheto pirobetuminoso.

2) FORMAÇÃO IRATI

Inicia-se no estado do MatoGrosso do Sul e estende-se, com algumas interrupções, pelos estados de São Paulo, Pará, Santa Catarina, e Rio Grande do Sul, adentrando pelo Uruguai com o nome de formação Mangrullo.

A determinação de recursos disponíveis de óleo de xisto nesta formação apresenta algumas dificuldades, principalmente devido à ocorrência de “rochas intrusivas” que provocam a destilação *in situ das rochas* oleíginas. Estudos indicam recursos da ordem de 62 milhões de barris *in situ*. Porém, em função das espessuras reduzidas dos níveis pirobetuminosos, ocorrência de falhas geológicas e das grandes profundidades em que

se encontram , torna-se difícil diagnosticar o aproveitamento econômico da totalidade destes recursos.

3) XISTO NO RIO GRANDE DO SUL

Nessa região, os folhetos pirobetuminosos ocorrem em duas camadas separadas por uma camada intermediária estéril, constituída por dolomitos e folhetos com teor de óleo muitíssimo baixo. Aoenas a camada inferior do folheto pirobetuminoso teor médio de óleo compensatório que , na região e São Gabriel é de 6,55% e em Dom Pedrito 7,41% e espessura média em torno de 3 metros.

4) INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO

No brasil, em quase todas as ocorrências houve tentativas de industrialização por parte de empresas privadas que acabaram não dando certo. De uma forma geral, as aplicações de tecnologias que, embora conhecidas em outros países não se aplicavam às rochas brasileiras e a falta de recursos da iniciativa privada que não contou, também, com o apoio de órgãos públicos determinaram o insucesso da industrialização do xisto no Brasil.

5) TRATAMENTO DO ÓLEO DE XISTO

O óleo de xisto bruto, quando comparado à média dos petróleos possui maiores quantidades de compostos aromáticos, diolefinas,olefinas, nitrogenados e oxigenados.

A maioria destes compostos confere ao óleo de xisto instabilidade química com formação de gomas e escurecimento que são características indesejáveis nos processos tradicionais de refino fazendo com que haja necessidade de um pré-tratamento.

O hidrotratamento consiste no processamento do óleo na presença de hidrogênio em condições de temperatura e pressão controladas, para estabilizar e /ou eliminar substâncias indesejáveis. Pode ser feito em 2 etapas: a primeira para saturar as olefinas e a segunda para remover as substâncias indesejáveis e obter o óleo cru sintético estável.

O óleo cru sintético pode ser processado em refinarias, recebendo tratamentos semelhantes aos dados do petróleo de poço e fornece gasolina, querosene, diesel, gásóleo e óleo combustível pesado.