

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

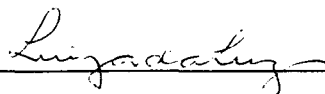
**ESTUDO DO ULTRA-SOM COMO
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DE CARVÕES
E CARACTERIZAÇÃO DOS
HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS**

LUIZA PLACIDINA DA LUZ

Dissertação apresentada no curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de Mestre em Química

1998

O presente trabalho foi realizado entre março de 1996 e maio de 1998, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da professora Doutora Elina Bastos Caramão, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.



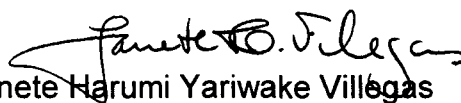
Luiza Placidina da Luz

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

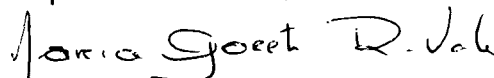


Orientadora: Dra. Elina Bastos Caramão

Comissão Examinadora:



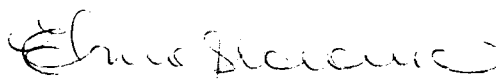
Dra. Janete Harumi Yariwake Villegas
Departamento de Química Analítica – IQ/USP-São Carlos



Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Departamento de Química Inorgânica – IQ/UFRGS



Dra. Maria Luiza Ambros von Holleben
Departamento de Química Orgânica – IQ/UFRGS



Coordenadora do Curso: profa. Dra. Elina Bastos Caramão

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica Federal de Pelotas, na pessoa de seu diretor, Prof. Edelbert Krüger, que buscou junto à Secretaria de Educação Média e Tecnológica do MEC os recursos financeiros que viabilizaram o convênio entre a Escola Técnica Federal de Pelotas (ETFPel) e o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, possibilitando a realização desta pesquisa.

A Profa. Dra. Elina Bastos Caramão, Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química do IQ/UFRGS, por acreditar no convênio firmado entre a ETFPel e o IQ/UFRGS tornando-o uma realidade.

Ao Instituto de Química da UFRGS, por fornecer o suporte institucional e as instalações para a execução do trabalho experimental.

A Profa. Dra. Elina Bastos Caramão pelo seu comprometimento profissional, apoio e orientação deste trabalho.

Aos colegas e alunos de Iniciação Científica do Laboratório de Química Ambiental pela companheirismo e pela colaboração ao trabalho.

À Profa. Dra. Maria Luíza Ambros von Holleben e família, pela amizade, apoio e afetuoso convívio durante estes dois anos.

Aos colegas da ETFPel, Eloisa, Júlia, Kátia, Maritana e, em especial ao Pedro, companheiros de todas as horas, pela compreensão, incentivo e carinho.

Aos meus pais, esposo Marco e filhos pelo apoio em todas os momentos.

A Deus pela presença constante.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o ultra-som como técnica alternativa ao processo Soxhlet para a extração de material orgânico, em especial os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e saturados, em amostra de carvão mineral do Brasil.

Para este fim foram usados diclorometano, tolueno e tetraidrofurano como solventes para as duas técnicas de extração utilizadas. Os extratos foram também comparados ao alcatrão comercial obtido por pirólise da mesma amostra de carvão.

A extração com ultra-som apresentou rendimento semelhante à extração com Soxhlet, entretanto com um tempo total de análise muitas vezes inferior (75 minutos versus 48 horas na extração com Soxhlet).

Desenvolveu-se uma metodologia analítica para o fracionamento cromatográfico isolando-se duas frações: hidrocarbonetos saturados e poliaromáticos.

Os extratos de tetraidrofurano apresentaram o mais alto rendimento de material orgânico e o mais elevado teor de compostos polares. O diclorometano e o tolueno mostraram-se eficientes na extração das frações de hidrocarbonetos poliaromáticos.

Os extratos obtidos com tolueno, através dos dois procedimentos usados, apresentaram maior seletividade para a recuperação de hidrocarbonetos a partir da amostra de carvão estudada.

As frações de hidrocarbonetos foram posteriormente analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para ambas as frações de todos os extratos, os perfis cromatográficos apresentaram-se muito semelhantes, com diferenças apenas nos aspectos quantitativos.

ABSTRACT

In this work, sonication was evaluated as an alternative to Soxhlet for the extraction of organic material from a high-ash Brazilian mineral coal. The goal was to assess the influence of the on the characteristics of the extracts and then to compare the results obtained by the two techniques.

For this purpose three organic solvents (dichloromethane, tetrahydrofuran and toluene) were used in both techniques. The composition of the extracts was also compared with a sample of coal tar obtained from the same parent coal.

Ultrasonic and Soxhlet techniques showed similar liquid yields, although sonication extraction required much less time (75 minutes versus 48 hours in the Soxhlet extraction).

Samples were extracted in bulk, then the extracts were submitted to fractionation steps in order to isolate the saturated and the polynuclear aromatic hydrocarbons and were also analyzed regarding their CHN content.

The tetrahydrofuran presented the highest yields of organic material; the extracts were rich in polar compounds and showed a lower aromatic character. On the other hand, both dichlorometane and toluene were able to better extract the polynuclear aromatic hydrocarbons fractions.

The two hydrocarbon extraction fractions were further analyzed by GC-MS and the resulting chromatographic profiles were compared. In both fractions, for all extracts, the compounds are basically the same, differing slightly in their relative concentrations.

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
BaP	Benzo[a]pireno
c, r	Região de compressão e de rarefação
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
daf	Livre de umidade e cinzas (do inglês Dry ash free)
DCM	Diclorometano
GC/FID	Cromatografia Gasosa com Dectedor de Ionização de Chama (do inglês Gas Chromatography/Flame Ionization Detection)
HPAs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Resolução (do inglês High Performance Liquid Chromatography)
IV	Espectroscopia no Infravermelho
NBS	Biblioteca nacional de padrões (do inglês National Bureau of Standards)
Pa, Ph	Pressão acústica e hidrostática
PLC-8	Cromatografia Líquida Preparativa – 8 frações (do inglês Preparative Liquid Chromatography – 8 fractions)
PONA	Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SCAN	Varredura Total do Espectro (do inglês to scan)
SESC	Cromatografia por Eluição Sequencial de Solventes (do inglês Sequential Elution Solvent Chromatography)
SIM	Monitoramento de Íons Seleccionados (do inglês Selected Ion Monitoring)
THF	Tetraidrofurano
TOL	Tolueno
USA-EPA	United States of America - Environmental Protection Agency
ν , λ	Frequência e comprimento de onda

ÍNDICE GERAL

	página
Agradecimentos	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
Glossário de Abreviaturas	iv
Índice Geral	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
I. OBJETIVOS	1
II. INTRODUÇÃO	3
III. ASPECTOS TEÓRICOS	6
1. Carvão	7
1.1. Importância do carvão	7
1.2. Reservas brasileiras	7
1.3. Composição	9
1.4. Estrutura	11
2. Métodos de extração da matéria orgânica	12
2.1. Pirólise	14
2.2. Extração por Soxhlet	15
2.3. Extração por ultra-som	15
2.3.1. Princípios teóricos	17
2.3.1.1. Atenuação do som no meio líquido	21
2.3.1.2. Cavitação	21
2.3.2. Cavitação em superfícies	25
2.3.3. Equipamento de ultra-som	25
2.3.3.1. Sonda de ultra-som	27
2.3.3.2. Banho de ultra-som	28
3. Principais constituintes dos extratos de carvão	30
3.1. Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs)	30
3.1.1. Aspectos gerais	30
3.1.2. Fontes de emissão e formação de HPAs	32
3.1.3. HPAs e o ambiente	33
3.1.4. Separação e análise de HPAs em combustíveis e derivados	34
3.1.4.1. Fracionamento por solubilidade	37
3.1.4.2. Métodos cromatográficos	38
3.1.4.3. Métodos espectroscópicos de análise	40
IV EXPERIMENTAL	42
1. Solventes e reagentes	43

	Página
1.1. Preparo da sílica para o fracionamento cromatográfico	43
1.2. Preparo dos Cartuchos para a Técnica de Soxhlet	44
1.3. Preparo das soluções padrões de HPAs	44
2. Obtenção e caracterização das amostras	44
2.1. Carvão e alcatrão	44
2.2. Betume: Obtenção e caracterização inicial	46
2.2.1. Extração por Soxhlet (Método de referência)	46
2.2.2. Extração por ultra-som	47
2.2.2.2. Aparelho de ultra-som	47
2.2.2.1. Determinação das condições de extração, da posição do frasco reacional, do tempo de extração e temperatura final de reação	47
2.2.2.3. Caracterização dos resíduos sólidos resultantes das extrações	48
3. Fracionamento cromatográfico das amostras	49
3.1. Desenvolvimento da metodologia	49
3.3. Análise dos padrões e das frações	52
3.3.1 Análise dos padrões	52
3.3.2 Recuperação	52
3.4. Fracionamento cromatográfico das amostras	53
3.5. Análise das frações	54
V. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
1. Determinação das melhores condições de extração com ultra-som	56
2. Rendimento e análise elementar dos betumes e do alcatrão	59
2.1. Análise IV e RMN dos betumes e do alcatrão	61
3. Análise dos resíduos sólidos resultantes das extrações	66
4. Fracionamento cromatográfico	67
4.1. Desenvolvimento da metodologia	67
4.2. Aplicação da metodologia proposta aos padrões	70
4.3. Aplicação da metodologia proposta às amostras	71
4.4. Análise cromatográfica das frações de hidrocarbonetos obtidas nos extratos	74
4.4.1. Fração de hidrocarbonetos saturados:	74
4.4.2. Frações de hidrocarbonetos poliaromáticos	77
VI. CONCLUSÕES	85
VII. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	88
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
IX. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO	96

ÍNDICE DE FIGURAS

		página
FIGURA 1:	Recursos e reservas brasileiras não renováveis	8
FIGURA 2:	Modelo estrutural do carvão – sistema bifásico	12
FIGURA 3:	Região de frequência da onda sonora	16
FIGURA 4:	Movimento da partícula e da onda	18
FIGURA 5:	Variação da pressão quando a onda sonora passa por um meio	19
FIGURA 6:	Modelo da fenda para estabilização do núcleo de cavitação	22
FIGURA 7:	Destrução da bolha próxima da superfície sólida	25
FIGURA 8:	Diagrama simplificado no cristal de quartzo	26
FIGURA 9:	Esquema de uma Sonda de ultra-som	27
FIGURA 10:	Esquema do banho de ultra-som	29
FIGURA 11:	Mecanismo de formação do benzo[a]pireno sob condições de pirólise	33
FIGURA 12:	Estruturas dos 16 HPAs listados pela USA-EPA	35
FIGURA 13:	Esquema usado para o desenvolvimento da metodologia de fracionamento cromatográfico	50
FIGURA 14:	Percentual na Extração da matéria orgânica em função do tempo de extração	57
FIGURA 15:	Gráficos comparativos para o rendimento em massa dos betumes (em base <i>daf</i>) e taxa de conversão (rendimento em massa/tempo total de análise em horas)	60
FIGURA 16:	Espectros de Infravermelho para as amostras de alcatrão, betume de Soxhlet com diclorometano e betume de ultra-som com diclorometano	63
FIGURA 17:	Espectros Infravermelho para as amostras de betume de Soxhlet com tolueno e com tetraidrofurano, e betume de ultra-som com tolueno e tetraidrofurano	64
FIGURA 18:	Espectros de Ressonância Nuclear Magnética Protônica para as amostras de betumes de Soxhlet	65
FIGURA 19:	Espectros de Ressonância Nuclear Magnética Protônica para as amostras de betumes de ultra-som	65
FIGURA 20:	Cromatograma da mistura de padrões	67
FIGURA 21:	Cromatograma das frações da condição 2, conforme Tabela XVII	71
FIGURA 22:	Recuperação de HPAs usando cromatografia líquida preparativa em sílica	71
FIGURA 23:	Distribuição em massa para o fracionamento cromatográfico do alcatrão e dos betumes	73

	Página
FIGURA 24: Cromatogramas do Íon Total para as frações F1 do alcatrão e do extrato com DCM do processo extrativo com Soxhlet	75
FIGURA 25: Cromatogramas do Íon Total para as frações de hidrocarbonetos saturados para os betumes obtidos por ultra- som usando DCM, tolueno e THF como solventes extratores	76
FIGURA 26: Cromatogramas do extrato com Soxhlet obtido com diclorometano.	78
FIGURA 27: Cromatogramas do extrato ultrassônico obtido com diclorometano.	79
FIGURA 28: Cromatogramas do alcatrão	80
FIGURA 29: Cromatogramas pelo Monitoramento dos Íons da mistura padrão de 16 HPAs	82
FIGURA 30: Cromatogramas pelo Monitoramento dos Íons dos extratos ultrassônicos	83

ÍNDICE DE TABELAS

		página
TABELA I:	Reservas das empresas carboníferas	9
TABELA II:	Variação da composição elementar com o "rank"	10
TABELA III :	Aplicação das ondas de ultra-som de alta potência	17
Tabela IV:	Carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns HPAs	31
TABELA V.	Análises Elementar e Imediata do carvão	45
TABELA VI:	Relação dos padrões utilizados no desenvolvimento da metodologia analítica	50
TABELA VII:	Sequência de eluentes usada no fracionamento cromatográfico	51
TABELA VIII:	Condições cromatográficas utilizadas nas análises das frações	52
TABELA IX:	Sequência de eluentes usada no fracionamento cromatográfico	53
TABELA X:	Variação da temperatura do banho e da mistura reacional	57
TABELA XI:	Variação da temperatura do banho e rendimento em massa	58
TABELA XII:	Variação do rendimento da extração em função do volume do solvente	59
TABELA XIII:	Rendimento percentual em massa dos betumes	60
TABELA XIV:	Análise elementar do alcatrão e dos betumes	61
TABELA XV:	Análise elementar dos resíduos sólidos e do carvão original usado	66
TABELA XVI:	Relação dos HPAs usados na solução padrão e seus respectivos tempos de retenção	68
TABELA XVII:	Definição dos eluentes usados no desenvolvimento da metodologia	68
TABELA XVIII:	Recuperação dos hidrocarbonetos poliaromáticos	70
TABELA XIX:	Distribuição em massa para o fracionamento cromatográfico em alcatrão e betumes	72
TABELA XX:	Identificação dos picos assinalados nas Figuras 26, 27 e 28	81
TABELA XXI:	Identificação dos picos assinalados na Figura 29 e 30	84

I - OBJETIVOS

- 1) Estudar o uso do ultra-som como técnica de extração de matéria orgânica em amostras de carvão usando diferentes solventes.
- 2) Comparar a técnica de ultra-som com outras técnicas de extração da matéria orgânica existente no carvão.
- 3) Desenvolver uma metodologia analítica que permita a análise qualitativa de hidrocarbonetos poliaromáticos em extratos de carvão com uma técnica rápida que utilize pouco solvente e pouca quantidade de fase estacionária.
- 4) Estudar a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos em extratos de carvão obtidos pela aplicação de ultra-som na matriz carbonosa.
- 5) Verificar a presença dos 16 HPAs listados pela USA-EPA como poluentes prioritários, entre os constituintes dos extratos de carvão.

II - INTRODUÇÃO

O carvão é encontrado em quantidades significativas nos quatro continentes, sendo o recurso não renovável de maior abundância no globo.

No Brasil, o carvão ocupa a posição de maior reserva de energia primária, especialmente no Rio Grande do Sul, mas é explorado em nível modesto e seu uso se restringe à região Sul.

Após a crise do petróleo nos anos 70, diversos estudos foram desenvolvidos para investigar a possibilidade de uso de combustíveis alternativos, destacando-se o carvão devido à sua fácil conversão em combustíveis líquidos, os quais podem ser usados como substituto do petróleo.

Atualmente, no Brasil, o carvão vem sendo utilizado como insumo energético e apenas alguns poucos centros de pesquisa e empresas se dedicam à pesquisa de sua utilização e desenvolvimento tecnológico.

O carvão é uma importante fonte de matéria prima para indústrias químicas, embora trate-se de um material altamente poluente, produzindo um rejeito incômodo que, não sendo adequadamente processado, pode causar danos irreversíveis ao meio ambiente.

A utilização industrial do carvão e do alcatrão (sub-produto condensável da pirólise do carvão), como fontes de matéria prima, só poderá ser efetivamente consolidada a partir da sua caracterização, o que, em se tratando de uma complexa mistura de compostos orgânicos, requer técnicas adequadas de fracionamento que possibilitem uma melhor análise dos componentes da mesma.

A caracterização de produtos líquidos alternativos ao petróleo tanto para fins energéticos como industriais torna-se importante, principalmente para países como o Brasil, dependentes de tecnologias das grandes potências.

Muitas das técnicas de fracionamento aplicáveis ao estudo de misturas complexas como alcatrão ou outros derivados de carvões, originaram-se daquelas usadas pela indústria do petróleo. A principal técnica analítica aplicada a este tipo de amostra é a cromatografia (em fase líquida

ou em fase gasosa), sendo que a evolução da cromatografia nos últimos anos é, em boa parte, devida ao estudo dos combustíveis fósseis,

Neste trabalho estudou-se uma amostra de carvão comercial proveniente da mina de Leão e Butiá – RS, através da caracterização cromatográfica de seu alcatrão (obtido por pirólise), do extrato ultrassônico e do extrato em soxhlet, estes últimos usando três diferentes solventes extratores. Desenvolveu-se uma metodologia analítica para o fracionamento cromatográfico destes materiais, estudando-se com mais detalhes as frações de hidrocarbonetos (saturados e aromáticos) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, com o uso de padrões adequados.

III - ASPECTOS TEÓRICOS

1. CARVÃO

1.1. IMPORTÂNCIA DO CARVÃO

Apesar da abundância, o carvão brasileiro vem sendo sub-utilizado. No entanto suas perspectivas futuras são de utilização crescente, na medida em que se esgotem fontes mais econômicas de energia primária. Porém, a utilização em larga escala dependerá de alternativas regionais de consumo, ou de seu beneficiamento prévio para obtenção de um produto de melhor qualidade, que possa ser transportado a custos competitivos, ampliando o espectro de potenciais consumidores.

A obtenção de um produto de melhor qualidade, além de demandar o aprimoramento de tecnologias adequadas ao carvão brasileiro, acarretará maior volume de rejeitos com reflexos danosos ao ambiente. Este problema, por sua vez, pode ser minimizado através do desenvolvimento de tecnologias que permitam efetiva utilização desses rejeitos¹.

1.2. RESERVAS BRASILEIRAS

Os carvões brasileiros são classificados como de baixo “rank”, não apresentando características coqueificantes, além de terem elevado teor de cinzas (matéria mineral)².

O carvão mineral constitui a maior parcela dos recursos energéticos não renováveis do Brasil, sendo suas reservas vinte vezes maiores do que as do petróleo e setenta e cinco vezes superiores as do gás natural, conforme pode ser resumidamente visualizado na Figura 1.

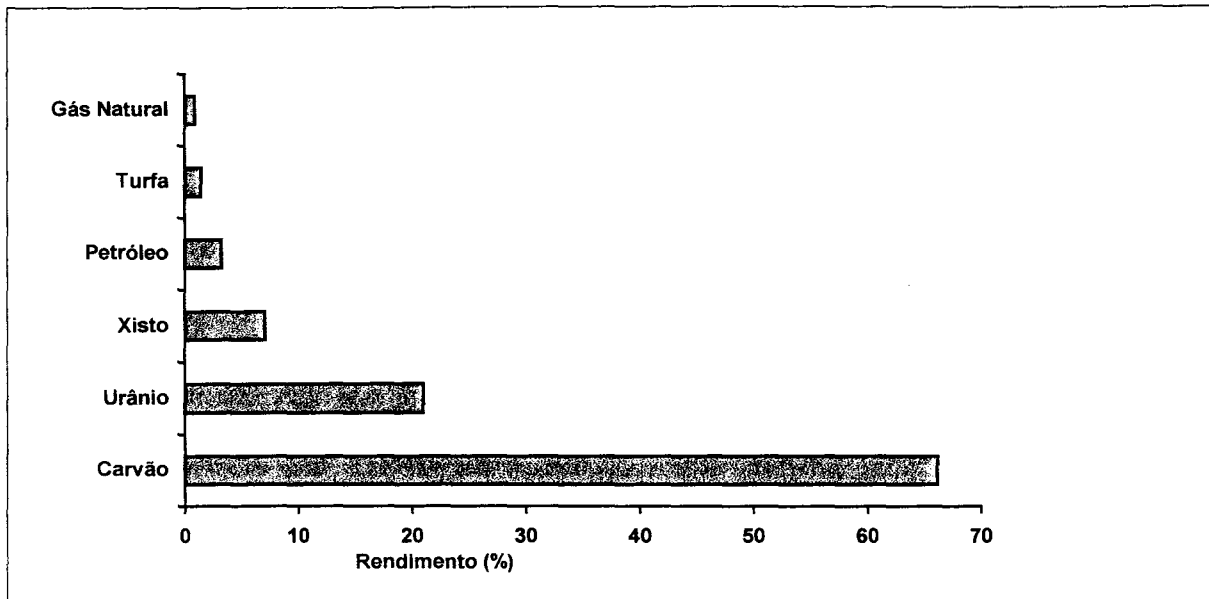


FIGURA 1. Recursos e reservas brasileiras não renováveis³

As principais ocorrências de carvão mineral no Sul do Brasil indicam 88,84% para o estado do Rio Grande do Sul, 10,80% para o estado de Santa Catarina e os restantes 0,36% para os estados do Paraná e São Paulo.

O Rio Grande do Sul tem recursos identificados equivalentes à 88,84% do total nacional, que podem ser agrupados, sob o enfoque geográfico, em quatro grandes blocos, a saber: Candiota, Iruí, baixo Jacuí e litoral Norte. Entre as jazidas que os compõem, sobressaem as de Candiota, Charqueadas, Iruí, Leão e Capané, responsáveis, como outras unidades em lavra nesse Estado, por carvões energéticos, empregados no setor termolétrico e em indústrias de transformações. Outrossim, vale registrar os jazimentos que compreendem parte do bloco Litoral Norte por acusarem a presença de fração coqueificável, ainda que a exploração possa ocorrer em horizonte de mais longo prazo.

As reservas em poder de empresas mineradoras, amparadas em títulos de lavra, são apresentadas na Tabela I, representando aproximadamente 20%, em termos do carvão contido, das reservas nacionais⁴.

TABELA I: Reservas das empresas carboníferas (10⁶ T)

Reservas Estado	Medida		Indicada	Inferida	Total
	SS*	CA*			
RS	1.342	678	815	233	3.068
SC	1.280	50	749	349	2.428
PR	12	1	2	1	16
Total	2.634	728	1.566	583	5.512

SS: subsolo; CA: céu aberto.

A capacidade instalada do parque produtor de carvão mineral, estimada a partir do relatório do Grupo de Trabalho Ministério de Minas e Energia, instituído pelas portarias números 139 e 161, de 1986, é de cerca de 11,1 milhões de toneladas anuais de carvão mineral vendável, sendo 5,5 milhões em Santa Catarina, 5,3 milhões no Rio Grande do Sul e 0,3 milhões no Paraná⁴.

1.3. COMPOSIÇÃO

O carvão é uma rocha sedimentar combustível orgânica, gerada sob condições especiais de carbonificação da matéria orgânica, incorporada ao ciclo de sedimentação de uma bacia sedimentar.

Sua composição depende da decomposição seletiva de vegetais superiores submetidos a determinadas condições de temperatura e de pressão, durante a diagênese da rocha. O enriquecimento relativo de carbono é determinado especialmente pelos fatores geológicos a que são submetidos os sistemas deposicionais geradores da rocha, os quais revelam as condições paleoclimáticas vigentes no tempo geológico de formação da mesma.

A rocha sedimentar formada, durante sua evolução natural, passa por várias fases, com diferentes graus de carbonificação, indo da turfa para o antracito de acordo com a seguinte ordem:

Turfa ⇒ Linhito ⇒ Carvão Sub-betuminoso ⇒ Carvão Betuminoso ⇒ Antracito

O grau de carbonificação ou “rank” de um carvão expressa uma medida de evolução do carvão. Como as propriedades tecnológicas do carvão, em particular, seu poder de coqueificação, dependem principalmente do “rank” e, apenas em segundo plano, da composição da rocha em termos de macerais ou microlitotipos, a determinação exata do “rank” sempre foi um dos mais importantes objetivos da ciência e da pesquisa do carvão⁵.

Os principais parâmetros usados na determinação do “rank” de um carvão envolvem umidade de equilíbrio, matéria volátil, carbono fixo, teor de hidrogênio, poder calorífico e reflectância da vitrinita⁶.

A composição elementar do carvão muda com o aumento do “rank”. Observa-se um aumento no número de átomos de carbono e um decréscimo no número de átomos de hidrogênio e de oxigênio. O conteúdo de enxofre e nitrogênio é pequeno, e as alterações de concentração com a carbonificação são pouco significativas⁷.

As mudanças da composição elementar também se refletem na relação C/H (razão entre o número de átomos de Carbono e de Hidrogênio), a qual é aproximadamente igual a 1 para o linhito, aumentando para valores maiores que 2,0 no antracito, conforme pode ser observado na Tabela II. Este aumento na razão C/H indica um maior grau de aromaticidade.

TABELA II: Variação da composição elementar com o “Rank”⁷

	Carbonificação →			
	Hulha	Linhito	Carvão Betuminoso	Antracito
C %	55	70	80 -90	92
H %	10	8 - 5	6 - 4	3
O %	35	25	10 - 5	2
C_{ar}/C_{tot}	---	~0,5	0,60	0,95
C/H	----	1	→ 2	

Isto sugere que o carvão é um sólido altamente heterogêneo, originado a partir da transformação geológica de matéria vegetal. A maior parte de sua massa é constituída por uma “matriz orgânica”, que se compõe essencialmente de carbono com pequenas quantidades de H, O, N e S, e de

outros elementos, combinados sob as mais diversas formas, originando a matéria mineral do carvão.^{7,8}

1.4. ESTRUTURA

O avanço da ciência de materiais tem proporcionado métodos inovadores, os quais permitem o exame direto do carvão no estado sólido e o uso da biotecnologia do carvão tem contribuído para novas descobertas sobre a estrutura do carvão.⁷

Todas as estruturas propostas explicam a constituição e o comportamento químico numa certa extensão, mas não totalmente, e ainda persistindo certas facetas inexplicáveis do comportamento físico-químico do carvão.^{1,5,9-12} Estas propostas devem ser encaradas como “médias” das informações disponíveis no momento da construção do referido modelo.¹¹

Numa visão mais moderna de estrutura da matéria orgânica do carvão é formada por uma porção reticular tridimensional (fase macromolecular fixa) e de uma fase molecular móvel, conforme pode ser observado na Figura 2.

A rede macromolecular consiste de um “cluster” de anéis aromáticos ligados por pontes, contendo grupos metilênicos, de oxigênio ou de enxofre, que não se dissolvem a baixas temperaturas, a menos que sejam aplicados tratamentos degradativos.^{7,13} As espécies da fase molecular, de menor peso molecular, são consideradas retidas (“trapeadas”) nos retículos macromoleculares por meio de interações eletrônicas do tipo doador-aceptor. Portanto, todo tratamento que possibilite a redução do grau de entrelaçamento levará a um aumento do rendimento do extrato, como um resultado do aumento na habilidade do solvente em penetrar na estrutura porosa do carvão.¹⁴

Os “clusters” são compostos de anéis aromáticos e de heteroaromáticos. O tamanho destes, das pontes e dos substituintes são dependentes do “rank” do carvão⁸, sendo que anéis isolados e condensados⁵ são altamente substituídos em carvões de baixo “rank”.

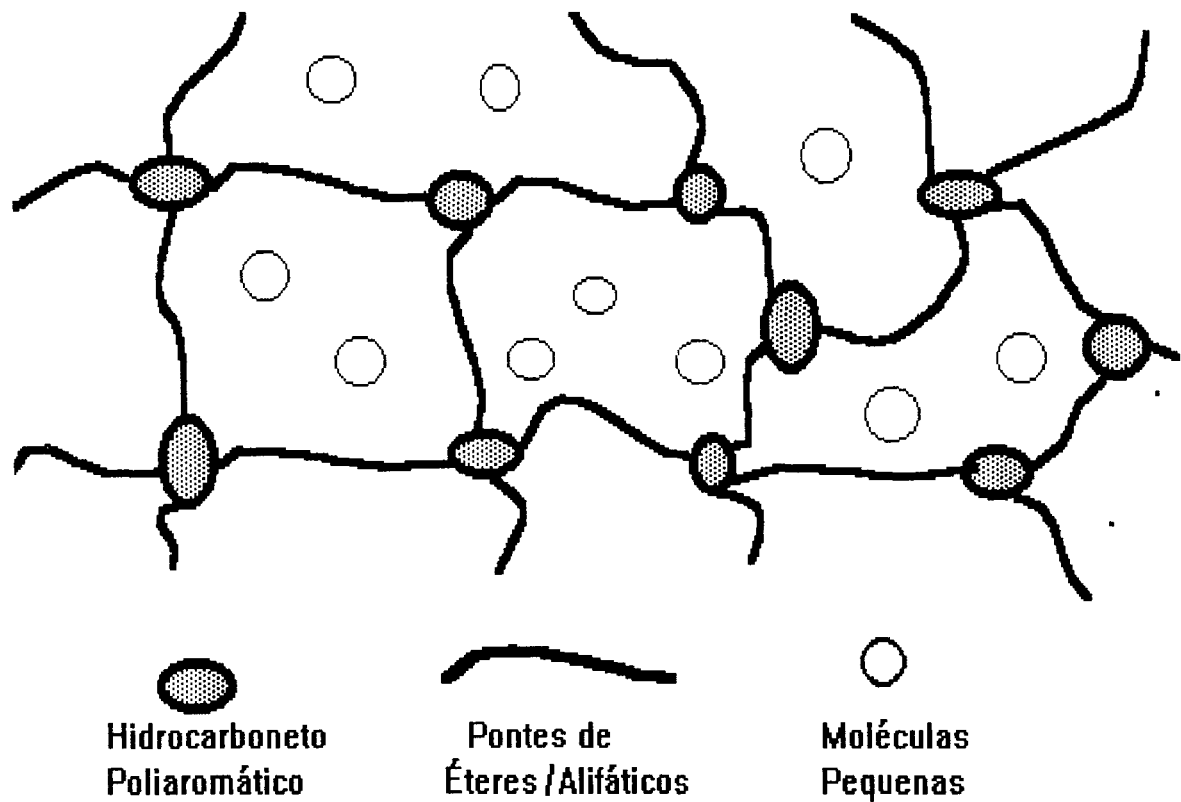


FIGURA 2: Modelo estrutural do carvão – sistema bifásico⁷

Um conjunto de forças inter e intramoleculares, tipo pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações de transferência de cargas por heteroátomos, são responsáveis pela associação física na estrutura macromolecular. Todas essas interações são dependentes do “rank” do carvão¹⁵

2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica presente nos carvões pode ser extraída por diversos processos. Os mais eficientes, em termos de quantidade de material

extraído, são os processos térmicos. Neste caso, ocorre ruptura de muitas ligações e a consequente formação de produtos que poderiam não existir na rocha original. Por outro lado, se o processo de extração for mais brando, os produtos extraídos serão apenas aqueles que se acham fracamente ligados na matriz carbonosa.

A escolha entre estes dois tipos de procedimentos de extração está intimamente ligada aos objetivos da mesma, ou seja, se o interesse está no aproveitamento da matéria orgânica para fins industriais, preferem-se métodos que forneçam maior quantidade de material e, portanto, processos mais rigorosos de extração. Entretanto, se o interesse estiver centrado no estudo da composição da rocha, particularmente no caso de estudos geoquímicos, é mais interessante extrair o material sem modificá-lo substancialmente, preferindo-se para este fim, os métodos mais brandos de extração, como aqueles que usam a extração por solventes.

Quando o método de extração envolve processos térmicos, obtém-se o **alcatrão**, que é uma mistura complexa de compostos orgânicos presentes no carvão original ou formados durante o processo de pirólise, o qual consiste na destilação seca do carvão, e que acompanha qualquer processamento térmico da rocha¹⁶.

Os processos de extração por solventes podem ser de diversos tipos como a Extração com Soxhlet, Ultra-som e Fluido Supercrítico (SFE)^{17,18}. O material orgânico obtido é chamado de **betume**. O betume é um líquido escuro e muito denso, constituído pelo material que se encontra nos poros do carvão, sendo solúvel no solvente extrator. A seleção do solvente dependerá da solubilidade da substância a ser extraída e da facilidade com que o solvente possa ser separado do soluto.

Por serem do interesse direto deste trabalho, apresentam-se a seguir alguns detalhes sobre a pirólise e extração com solventes usando Ultra-som e Soxhlet aplicadas a carvões.

2.1. PIRÓLISE

Pirólise ou carbonização é o processo de destilação destrutiva de substâncias orgânicas numa atmosfera redutora. O processo se realiza à temperatura entre 500- 1000 °C e gera três frações distintas: uma fração volátil rica em hidrogênio (hidrocarbonetos leves e gases), líquidos condensáveis ou alcatrão (hidrocarbonetos aromáticos leves) e uma fração sólida rica em carbono (coque).

Os rendimentos dos produtos líquidos e gasosos dependem do teor de matéria volátil presente no carvão, da temperatura de reação e do tempo de residência das partículas sólidas na zona de reação¹⁶.

A pirólise ocorre em praticamente todos os processos de tratamento térmico aos quais é submetido o carvão, tais como combustão, coqueificação, gaseificação, hidrogenação, etc...

Devido às características não coqueificantes do carvão gaúcho, dos processos de conversão, a gaseificação é o mais empregado pelas indústrias.

O alcatrão de carvão ou simplesmente alcatrão, é o principal produto condensável resultante dos processos de conversão do carvão que envolvem temperaturas superiores a 450 °C. Existe diferença entre o alcatrão obtido em processos de baixa temperatura e aquele obtido em alta temperatura. O alcatrão de baixa temperatura se apresenta como um líquido marrom escuro a preto com odor característico e viscoso. É um sistema coloidal com partículas sólidas de carbono livre circundadas por hidrocarbonetos que estão adsorvidos agindo como um colóide protetor^{19,20}.

O alcatrão é formado de uma mistura complexa de compostos orgânicos, de diferentes classes e complexidade molecular tais como: hidrocarbonetos saturados, policíclicos aromáticos (HPAs), compostos policíclicos aromáticos hidroxilados e nitrogenados, compostos heterocíclicos e outras estruturas complexas não claramente definidas²¹⁻²³.

Logo, as propriedades e a composição dos alcatrões dependem do material de origem e das condições do tratamento térmico do processo de conversão.

2.2. EXTRAÇÃO POR SOXHLET

A extração com aparelho Soxhlet é o mais antigo e usado dos métodos para a extração de amostras sólidas²⁴. Embora largamente usada na extração de compostos orgânicos de particulados aéreos²⁵⁻²⁷, emissões de carvão^{28,29}, amostras de solos¹⁸ e de alcatrão de carvão betuminoso³⁰, apresenta certas limitações para uso em rotinas ou trabalhos de pesquisas.³¹ Estas restrições estão ligadas ao elevado tempo de extração³². O tempo médio de extração com Soxhlet pode variar de 1 a 72 horas. Neste processo o solvente extrai o material orgânico retido nos poros da rocha, à temperatura ambiente, mas o material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição. Na maioria dos casos, o processo de extração não é seletivo e, basicamente o que controla o poder de solvatação e a temperatura de extração é a natureza do solvente^{33,34}.

2.3. EXTRAÇÃO POR ULTRA-SOM

O ultra-som é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior à capacidade auditiva do ouvido humano (Figura 3). Estas ondas sonoras criam uma única vibração que causa uma variação na pressão no líquido gerando a cavitação.

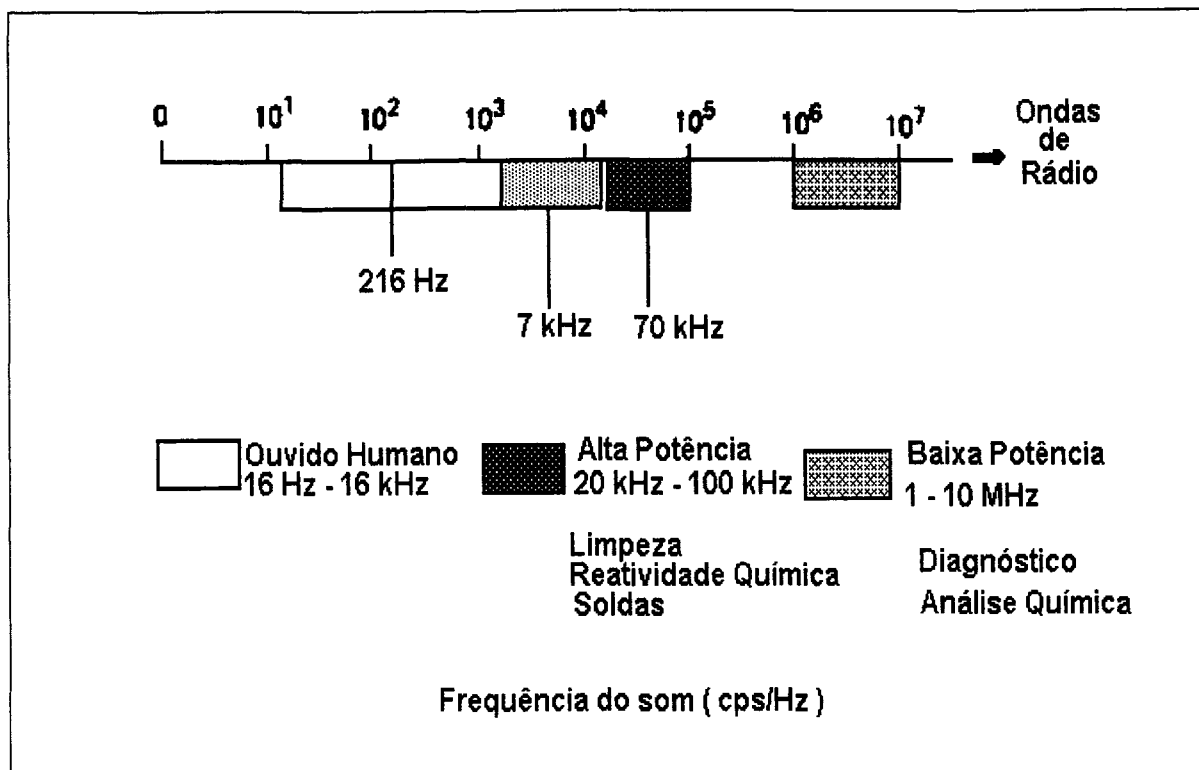


FIGURA 3: Região de frequência da onda sonora

O ultra-som pode ser usado como técnica de extração alternativa ao Soxhlet, e tem sido aplicado para extração de compostos orgânicos de material aéreo particulado^{26,35,38-40}, carvão^{36,37,41,42}, xisto⁴³, solos¹⁸, determinação de gordura em material biológico⁴⁴, determinação de componentes de piche de alcatrão^{45,46}, determinação da estabilidade de óleo diesel⁴⁷ e em reações de organometálicos⁴⁸. A eficiência de extração usando técnica de ultra-som tem sido citada como igual ou melhor do que a obtida com o extrator de Soxhlet^{24,31,39,49,50}.

A extração por ultra-som apresenta ainda como vantagens^{44,51} a alta reprodutibilidade da técnica, a possibilidade de utilização para uma ampla faixa de tamanho da amostra, a rapidez no processamento da amostra e o baixo custo.

A ciência do ultra-som pode ser dividida em duas principais áreas: **alta potência** e **baixa potência**. As ondas ultrassônicas de alta potência (menores que 1 W.cm^{-2} a milhares de W. cm^{-2}) causam mudança física e química permanente, porque produzem **cavitação** e **microfluxos** nos líquidos,

aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás^{52,53}.

O ultra-som de alta potência é caracterizado pela alta frequência, deslocamentos pequenos, velocidade moderada e alta aceleração⁵², onde o fenômeno estudado é a influência da onda sobre o meio. A principal utilidade para este tipo de ondas ultrassônicas está nos banhos de limpeza, soldas, reações químicas, emulsificações, etc. Estes processos baseiam-se na agitação mecânica causada pela onda ao se propagar pelo meio e na cavitação produzida quando o meio de propagação é um líquido. A Tabela III mostra algumas aplicações do ultra-som de alta potência⁵³.

Nas ondas ultrassônicas de baixa potência, mas com frequência maior que 20 kHz e baixa amplitude de propagação, o que importa é o efeito do meio sobre a onda. São usadas em muitos campos da ciência, engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos.

TABELA III : Aplicação das ondas ultrasonoras de alta potência

Área	Aplicações
Biologia	Homogeneização, rompimento de células, esterilização, extração em plantas
Engenharia	Limpeza de metal, soldagem, refinamento de metal em pedaços, perfuração
Geologia	Localização de minerais e depósitos de óleo, estabelecimento de profundidade
Industrial	Filtração, cristalização, dispersão de sólidos, crescimento de cristais, desgaseificação, emulsificação
Medicina	Esterilização, fisioterapia, inalações
Física	Cavitação, fenômeno de ondas acústicas, velocidade do som
Polímeros	Polimerização, despolimerização, degradação de peso molecular

2.3.1. PRINCÍPIOS TEÓRICOS

Sendo uma onda sonora, o ultra-som é transmitido através de qualquer substância, sólida, líquida ou gasosa, que possua propriedades elásticas. O movimento de um corpo vibrando, isto é, a fonte sonora, é comunicado às moléculas do meio e cada uma destas transmite o movimento às moléculas vizinhas antes de voltar a sua posição inicial. Este movimento oscilatório das moléculas gera regiões alternadas de compressão e rarefação.

Para líquidos e gases, a oscilação das partículas ocorre na direção da onda e produz ondas longitudinais (Figura 4.a). Nos sólidos, o movimento das partículas se dá perpendicularmente à direção da onda (Figura 4.b).

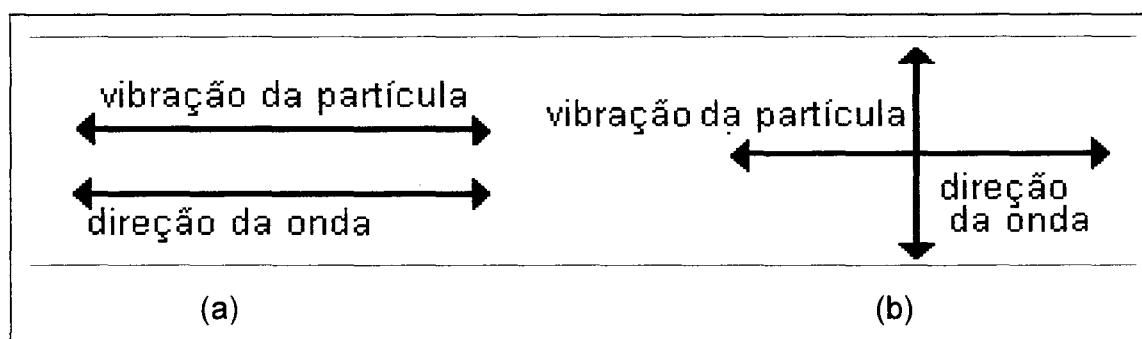


FIGURA 4: Movimento da partícula e da onda. (a) ondas longitudinais; (b) ondas transversais

As oscilações sofridas pelas moléculas pela passagem do som através do meio podem ser descritas matematicamente em termos de deslocamento molecular (x_0), velocidade e aceleração^{52,54}. Além da variação da posição das moléculas, quando a onda sonora passa por um meio existe a variação na pressão (Figura 5).

No ponto onde as camadas são comprimidas, isto é, onde as moléculas são comprimidas (c = zona de compressão), a pressão é maior que a normal, enquanto que na região onde as camadas estão espalhadas (r = região de rarefação), a pressão é menor que a normal.

Quando um campo acústico é aplicado em um líquido as vibrações sônicas criam uma pressão acústica (P_a) que adicionada à pressão hidrostática do meio (P_h) fornece a pressão total do líquido (P), conforme a equação 1:

$$P = P_a + P_h \quad (\text{equação 1})$$

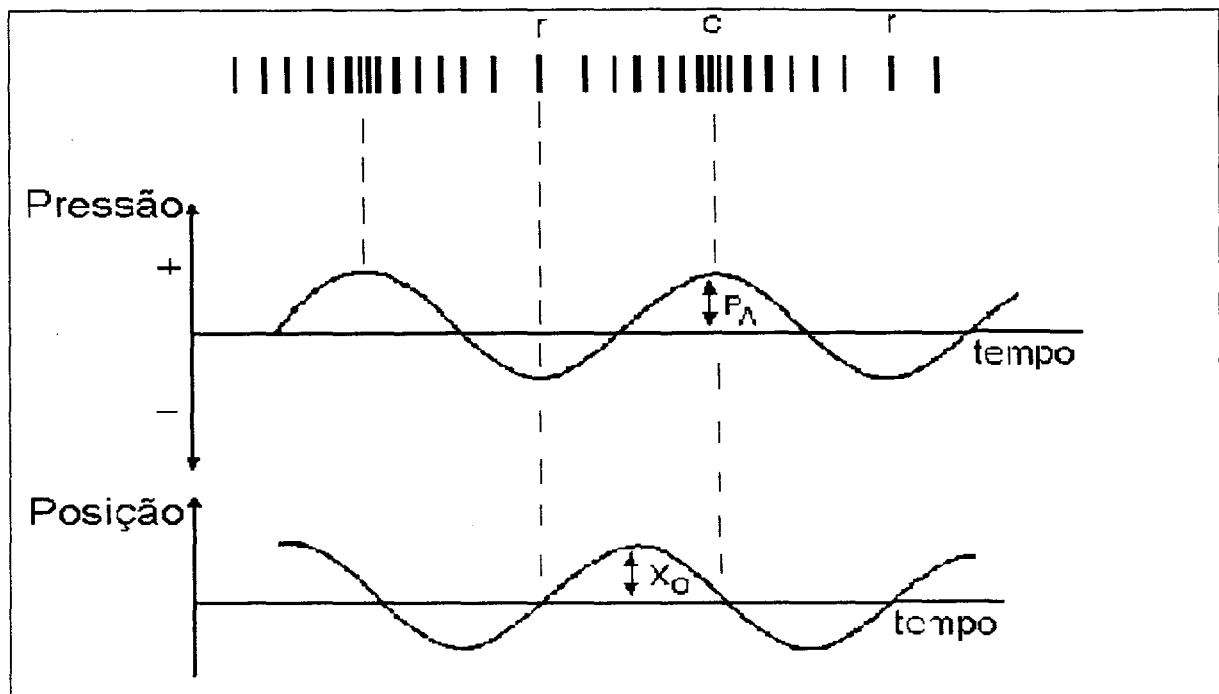


FIGURA 5: Variação da pressão quando a onda sonora passa por um meio

A equação 2 apresenta a dependência da pressão acústica com o tempo (t):⁵⁴.

$$P_a = P_A \cdot \text{sen} 2\pi \nu t \quad (\text{equação 2})$$

sendo: ν = frequência da onda (> 16 KHz para o ultra-som)

P_A = pressão máxima da amplitude da onda

A velocidade do som quando se propaga em meios líquidos é fornecida⁵⁵ pela equação 3, onde "c" é a velocidade do som no meio de propagação, λ é o comprimento de onda, ν é a frequência, β é a compressibilidade adiabática do meio e ρ a densidade do meio.

$$c = \lambda \cdot \nu = \sqrt{1 / \beta \cdot \rho} \quad (\text{equação 3})$$

Estudos⁵⁵ demonstraram que a velocidade das ondas ultrassônicas na água é de aproximadamente 1.500 m/s e que ondas com frequência compreendidas entre 20 kHz e 50 kHz, as quais possuem comprimentos de onda que variam de 7,5 a 3,0 cm, são empregadas para influenciar os processos químicos. Enquanto que ondas com comprimentos de onda compreendidos entre 0,15 – 0,0015 cm (1- 100 MHz) são usadas para diagnósticos. Estes comprimentos são considerados maiores que os valores do comprimento da ligação e os efeitos sonoquímicos não são portanto o resultado da interação direta entre o reagente e a onda como no caso da fotoquímica.

Uma das características mais importantes e necessária para completar a identificação da onda é a sua intensidade.

A quantidade de energia que a onda de ultra-som carrega é definida como sendo a energia transmitida em um segundo (**J/s**) através de uma unidade de área perpendicular à direção de propagação da onda. Esta energia é genericamente denominada “intensidade do som” (**I**), cuja unidade é watt/m. A máxima intensidade da onda sonora (**I**) é proporcional ao quadrado da amplitude da vibração da onda (P_A^2). A intensidade é importante nos estudos dos sistemas químicos e pode ser expressa pela equação 4:

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad (\text{equação 4})$$

A média das intensidades das ondas ultrassônicas normalmente utilizadas nos laboratórios de pesquisa está na ordem de 10 watt/cm⁻². Nestas condições, a pressão acústica dinâmica varia 5 x 10⁵ vezes por segundo entre + 5,4 10⁵ N/m² e - 5,4 10⁵ N/m². Esta rápida variação da pressão acústica leva a formação de pequenas cavidades no líquido. Estas cavidades ou bolhas serão as responsáveis pelos efeitos químicos que o ultra-som produz nos líquidos⁵⁶.

Outro parâmetro importante no estudo da injeção de ondas ultrassônicas nos meios líquidos é a perda da energia da onda com a distância⁵⁷.

2.3.1.1. ATENUAÇÃO DO SOM NO MEIO LÍQUIDO

A intensidade do som é atenuada à medida que a onda sonora atravessa o meio. As moléculas do meio líquido vibram sob a ação da onda de som, as quais degradam a intensidade acústica.

A perda de energia, ou atenuação, da radiação aparece como calor no meio reacional. O calor ocorre em sítios de compressão enquanto que o resfriamento, nos sítios de rarefação. A absorção da radiação pelos líquidos puros é um fenômeno complexo., que envolve viscosidade, condutividade térmica e processos de relaxação. A teoria de Stokes⁵⁵ expressa a relação entre o coeficiente de absorção(α) e a frequência do meio, à uma dada temperatura, a relação α / v^2 deve ser uma constante e qualquer aumento da frequência leva a um acréscimo no coeficiente da absorção e a uma maior atenuação da intensidade do som com a distância⁵⁴.

2.3.1.2. CAVITAÇÃO

A cavitação é a criação e implosão de microbolhas de gás no centro de um líquido. O crescimento dinâmico das bolhas e o colapso são dependentes do meio. Logo dois elementos são importantes no processo: a presença de gás dissolvido que enche as bolhas e a presença de partículas em suspensão, que diminuem a força de coesão molecular.

A cavitação envolve ainda três estágios⁵⁷: a nucleação (formação de bolhas de ar próximas às superfícies irregulares de partículas sólidas presentes), o crescimento das bolhas e a violenta implosão.

A cavitação ocorre quando, sob o efeito de ondas ultrassônicas, houver uma diminuição de pressão suficiente para que a distância entre as moléculas ultrapasse a distância molecular crítica que mantém o líquido intacto. Formam-se espaços vazios no líquido, que são chamamos de bolhas de cavitação. Quando a pressão aumenta pelo efeito da aproximação das

moléculas do líquido levada a efeito pela onda sônica injetada, a bolha entra em colapso ou implode.

Portanto, a cavitação ocorre a pressões acústicas consideravelmente baixas devido à presença no líquido de pontos fracos, onde a resistência do líquido à ruptura está diminuída. A origem dos pontos fracos é a presença de núcleos gasosos resultantes da flutuação térmica e da densidade no líquido⁵⁸. Evidências para isso tem sido obtidas a partir da degaseificação do líquido ou pela elevação da pressão hidrostática (P_h), que conduzem a um aumento da cavitação limite⁵⁹.

Estas observações sugerem que a cavitação é iniciada pelo sítios de nucleação, onde as pressões tensionais são reduzidas. A nucleação pode ser visualizada na Figura 6. Nos líquidos sob ação da cavitação, nota-se que após o ciclo inicial de nucleação, o colapso das bolhas gera microcavidades que serão usadas como sítios de nucleação para o próximo ciclo⁵⁹.

A presença de partículas sólidas e, mais especificamente, a ocorrência de nucleação de vapor ou gás nas fendas das partículas são os fatores responsáveis pelo abaixamento do limite da cavitação (Figura 6.a).

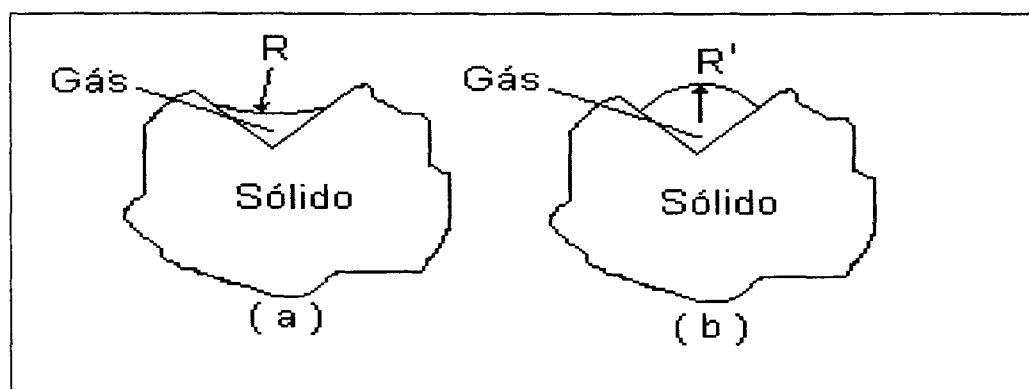


FIGURA 6: Modelo da fenda para estabilização do núcleo de cavitação, (a) para a pressão externa positiva e (b) para pressão externa negativa

Durante o ciclo de rarefação da onda acústica, a pressão decresce ($P = P_a - P_h$), a interface líquido-gás torna-se mais convexa, seu ângulo de contato diminui até que, sob pressão suficientemente baixa ($P_a = P_A \cdot \sin 2\pi vt$) se produza uma bolha de raio R ⁵⁴ (Figura 6.a).

Embora a cavitação seja a produção de bolhas vazias (ou mais corretamente, preenchidas com vapor) a impossibilidade de remover todos os

núcleos de gás do líquido faz com que seja necessário discutir a cavitação para esta situação. O fato de algumas destas bolhas oscilarem em campo acústico senoidal, dá origem aos efeitos sonoquímicos. Estes não resultam do acoplamento direto do som com as espécies químicas ao nível molecular porque as frequências empregadas (20 KHz - 100 KHz) são muito baixas para a excitação do movimento rotacional⁵⁹.

Existem duas formas de cavitação: **estável e transitória**.

Bolhas de cavitação transitória são vazias ou cheias de vapor, produzidas usando-se ultra-som com intensidade maior do que 10 W.cm^{-2} . Elas existem por um ou por poucos ciclos acústicos, expandindo seus raios até duas vezes o seu tamanho inicial antes do violento colapso ou compressão e, frequentemente, se desintegram em pequenas bolhas. Estas atuam como núcleos para produzir outras bolhas ou, se forem de raios muito pequenos, podem se dissolver na massa da solução como consequência das altas pressões devido à tensão superficial. Durante o tempo de vida da bolha transitória assume-se que, não existe tempo para qualquer fluxo de massa pela difusão de gás de dentro ou para fora da bolha. Como não há gás para o amortecimento, a implosão leva a um violento colapso⁵⁵.

As **cavidades estáveis** são aquelas que oscilam não linearmente sob a mesma zona de equilíbrio. Estas bolhas tem uma existência de muitos ciclos e são produzidas em baixas intensidades (1 a 3 W.cm^{-2}). O intervalo de tempo no qual elas existem é suficientemente grande para ocorrer a difusão do gás e a difusão térmica, como consequência da evaporação e condensação do vapor, resultando em efeitos de longa duração⁵⁵.

Se as velocidades de transferência de massa através da interface gás-líquido forem diferentes, isto resulta no crescimento da bolha. O mecanismo pelo qual as microbolhas crescem no líquido é denominado difusão reticulada⁶⁰.

Na fase de expansão do ciclo acústico, o gás difunde-se do líquido para dentro da bolha, enquanto que na fase de rarefação ocorre o processo inverso. Como a difusão interna é maior, produz-se um crescimento da bolha e o meio se torna acusticamente diminuído e mais compressível. A violência do colapso é menor do que para a bolha transitória.

As intensas pressões na vizinhança da bolha ressonante são a causa das rupturas mecânicas provocadas pela onda de ultra-som.

As diferenças nas condições de irradiação tais como frequência, solventes, pressão de vapor do sistema, intensidade e pressão hidrostática, são parâmetros que afetam os diferentes estágios da cavitação acústica⁶¹.

O aumento da frequência leva a uma diminuição da cavitação. A explicação dada para este fato é que, à medida que a frequência aumenta, os ciclos entre rarefação e compressão se tornam menores, dificultando o crescimento da bolha até um determinado tamanho, que permita ultrapassar a distância molecular crítica. O aumento da intensidade da onda produz um aumento dos efeitos sonoquímicos, pois há um aumento do número de cavidades por unidade de área⁶².

Altas frequências requerem maior potência para uma quantidade equivalente de trabalho químico, porque altas velocidades do movimento molecular resultam em uma perda maior de potência. Por esta razão frequências de 20 - 50 KHz são indicadas para fins de limpeza⁵².

Para solventes com pressão de vapor alta a cavitação diminui, o que foi demonstrado teoricamente por Flynn⁵⁵. Solventes de grande volatilidade apresentam uma grande quantidade de vapor no interior da bolha durante o período de expansão, ocasionando um amortecimento por ocasião do colapso da bolha e diminuindo a intensidade das ondas de choque.

Outro fator que pode influenciar a cavitação é a temperatura. À medida que a temperatura do meio sobe, aumenta a cavitação, porém este acréscimo da cavitação passa por um máximo e começa a decrescer. Este máximo é explicado pelo fato de que um aumento da temperatura é seguido também de um aumento do número de núcleos de cavitação. Todavia, com o aumento contínuo da temperatura a tensão superficial diminui, resultando em um aumento da pressão de vapor no interior das cavidades e um amortecimento da onda de choque quando a cavidade implode⁶².

2.3.2. CAVITAÇÃO EM SUPERFÍCIES

Na interface sólido-líquido dos sistemas heterogêneos, a natureza da destruição das bolhas se apresenta diferente. A cavitação transitória pode ocorrer, mas com maiores mudanças na natureza da implosão da bolha. Ocorre a destruição das cavidades de uma forma assimétrica e gera um jato de líquido dirigido para a superfície sólida (Figura 7)⁵⁶.

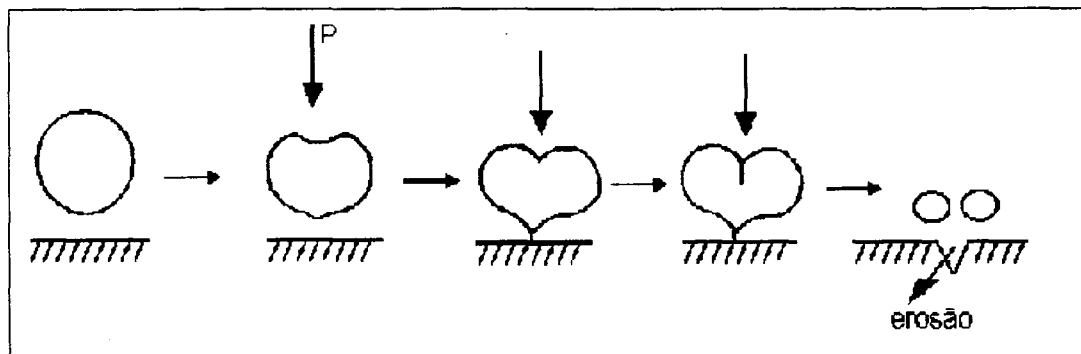


FIGURA 7: Destruição da bolha próxima da superfície sólida

O choque deste jato de líquido pode causar a erosão localizada e a limpeza ultrassônica⁶¹. A eficiência das ondas ultrassônicas em acelerar muitas reações é favorecida pelo transporte de massa entre a fase líquida e a superfície sólida devida à turbulência e aos micromovimentos simultâneos⁵⁶.

2.3.3. EQUIPAMENTO DE ULTRA-SOM

A parte básica dos equipamentos de ultra-som é o transdutor ou vibrador. Transdutores ultrassônicos são aparelhos capazes de converter energia mecânica ou elétrica em som de alta frequência. Existem três tipos principais: jatos de ar ou gás, jato de líquido e eletromecânico.

No primeiro caso, o ultra-som é produzido através de jato de ar ou gás que, passando por dutos sob pressão, produz as vibrações e a

consequente onda ultrassônica. É usado quando se necessita produzir oscilações em meios gasosos ou no ar.

No caso dos transdutores eletromecânicos, existem dois tipos principais baseados no efeito piezoelétrico. O mais usado são os *transdutores piezoelétricos*, geralmente empregados nos tipos de sistemas sonicados de banho e de sonda.

Os transdutores excitados eletricamente são normalmente materiais piezoelétricos ou materiais sensíveis a variação do campo magnético. Certos cristais ao sofrerem alongamento ou compressão produzem cargas elétricas que se concentram nas suas bordas (superfície). Este efeito é reversível. Se for aplicada uma corrente elétrica nos cristais eles se alongarão ou encurtarão de acordo com a corrente aplicada (Figura 8). Ao alternar esta corrente, os cristais vibrarão na mesma frequência, produzindo as ondas ultrassônicas. Esse tipo de transdutor é usado para irradiar meios líquidos ou sólidos.

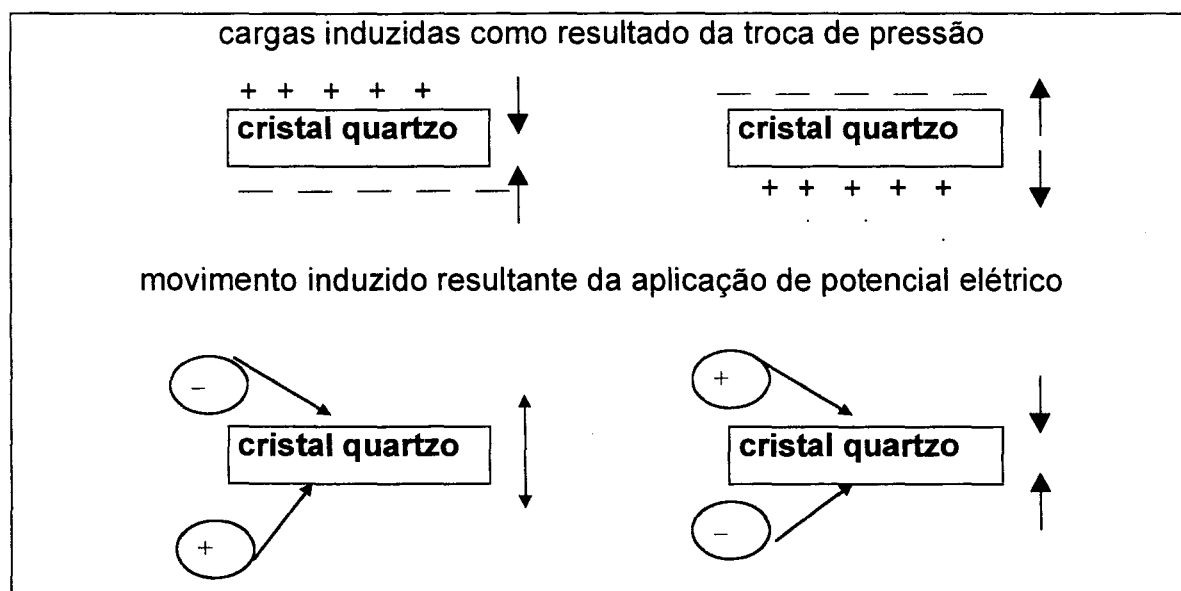


FIGURA 8: Diagrama simplificado do cristal de quartzo⁵⁵

Os materiais piezoelétricos mais comuns são o quartzo e as cerâmicas polarizáveis (BaTiO_3 , PbNb_2O_6). O uso de diferentes tipos de material piezoelétrico permite a construção de geradores ultrassônicos de potências e frequências diferentes para uma escala de aplicação.

Parâmetros importantes a considerar na escolha do transdutor são: o poder de vibração a determinada temperatura e pressão, a frequência de operação e a eficiência.

Existem dois tipos distintos de aparelhos geradores de ondas ultrassônicas: o “*banho*” - frequentemente utilizado para a limpeza do material e a “*sonda*” - normalmente utilizada em laboratório de microbiologia para rompimento de células⁵².

2.3.3.1. SONDA DE ULTRA-SOM

A “sonda” encontra-se fixada na extremidade do amplificador do transdutor, em contato direto com o sistema reacional (Figura 9).

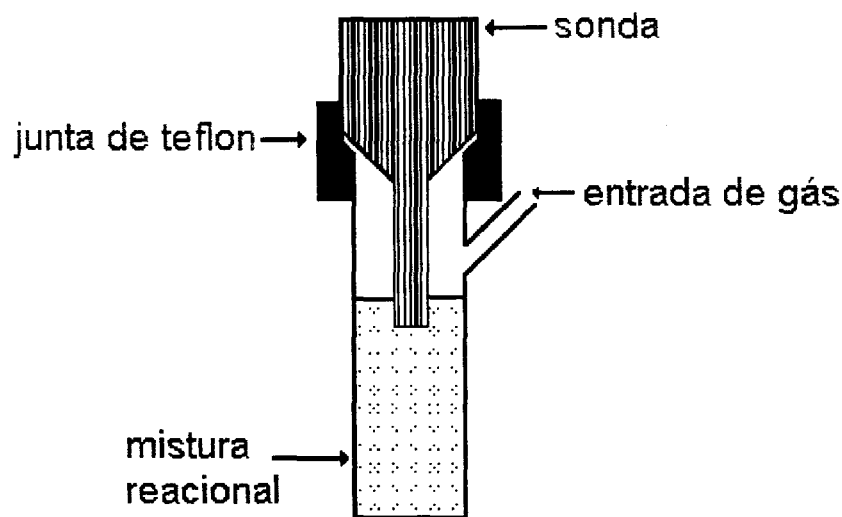


FIGURA 9 : Esquema de uma sonda de ultra-som

A sonda apresenta vantagens como a potência totalmente disponível (não há transferência de irradiação ultrassônica pelas paredes do vaso), e a possibilidade de ser sintonizada para fornecer um melhor desempenho a diferentes potências. Como desvantagens apresenta a frequência fixa, a dificuldade de controle de temperatura em sistemas sem

refrigeração, o fato de que espécies radicalares podem ser gerados na ponteira da sonda; e a erosão da ponteira que pode contaminar o sistema reacional⁶³.

2.3.3.2. BANHO DE ULTRA-SOM

No “banho” de ultra-som, o transdutor é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultrassonora é transmitida através de um líquido, usualmente a água (Figura 10).

A energia é irradiada verticalmente pelas ondas sonoras geradas na base do banho e transmitidas através das paredes do vaso para o frasco com a mistura reacional.

Um dos parâmetros básicos na engenharia ultrassônica é a intensidade de radiação, que é definida como a potência elétrica do vibrador dividido pela área superficial radiada pelo transdutor.

A frequência e a potência dos banhos com ultra-som dependem do tipo e do número de transdutor usados na sua construção.

Como a frequência (ν) do sinal máximo é função da ressonância do transdutor piezoelétrico e está relacionada com a espessura (e) conforme a equação 5, e como a espessura é fixa, cada aparelho trabalha com a frequência inalterável.

$$\nu = c / 2e \quad (\text{equação 5})$$

$$\text{onde: } e = \lambda / 2$$

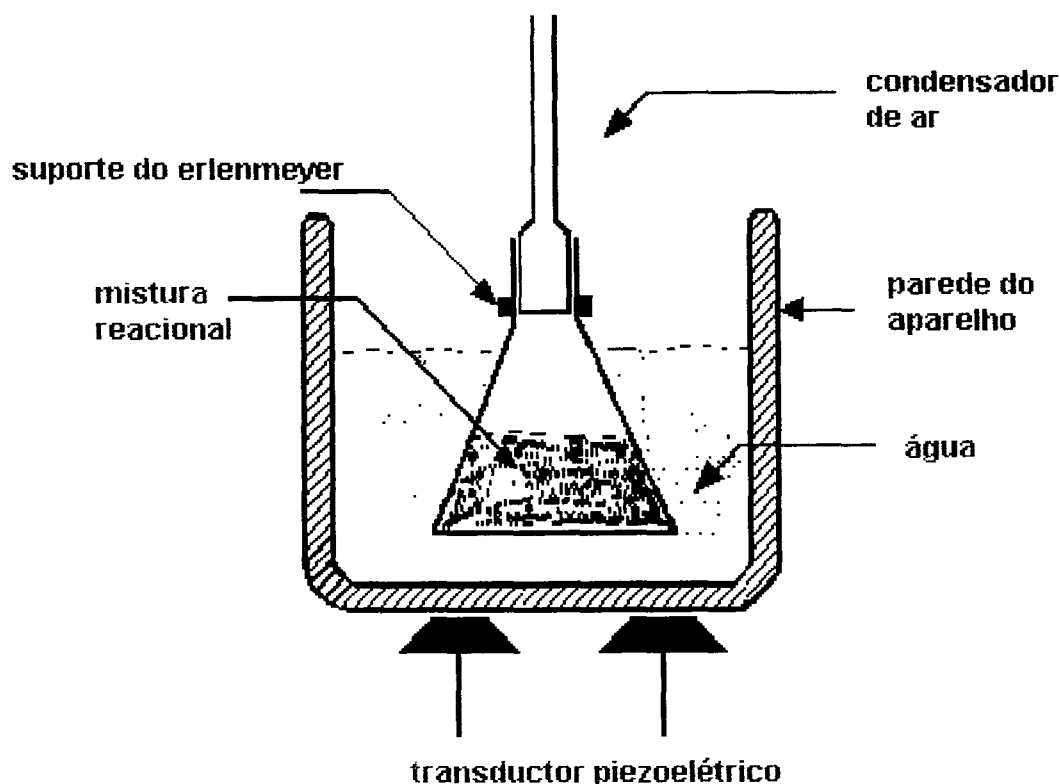


FIGURA 10: Esquema do banho de ultra-som

Nos transdutores piezoelétricos modernos⁵⁵ usados em sistema de baixa intensidade como o do banho, usa-se uma intensidade de radiação na face transdutor na ordem de 1 a 2 W.cm⁻².

O banho de limpeza, a mais ampla fonte laboratorial disponível de irradiação ultrassônica, apresenta como **vantagens** uma melhor distribuição de energia através das paredes do vaso de reação e o fato de não requerer adaptação especial para o frasco reacional. Apresenta como **desvantagens** o fato de que a quantidade de energia fornecida para o frasco reacional não é facilmente quantificável, porque depende do tamanho do banho, do tipo de recipiente, da espessura das paredes do recipiente e da posição do frasco de reação no banho; o difícil controle da temperatura do sistema, porque o equipamento tende a aquecer quando usado por longos períodos, a temperatura do meio reacional é mais alta que a temperatura do líquido no banho; não operarem na mesma frequência, pois cada fabricante produz

equipamentos com frequências pré-determinadas. Isto afeta os resultados particularmente quando da tentativa de reproduzir os dados citados na literatura⁶³.

3. PRINCIPAIS CONSTITUINTES DOS EXTRATOS DE CARVÃO

Os extratos provenientes do carvão são constituídos por uma grande variedade de compostos, muitos dos quais causam preocupação ambiental devido ao seu caráter fortemente agressivo ao meio. Entre estes compostos, destacam-se os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) que são objeto de estudo deste trabalho.

3.1. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS (HPAs)

3.1.1. ASPECTOS GERAIS

As primeiras referências sobre a carcinogênese dos hidrocarbonetos datam de 1775, quando Percival Pott atribuiu o tipo de câncer comum aos limpadores de chaminés, na Inglaterra, à sua exposição ocupacional à fuligem⁶⁴. Já os primeiros testes de carcinogenicidade, relacionados com os produtos derivados da destilação do alcatrão de carvão, foram realizados somente em 1912, por Yamagiwa e Ychigawa⁶⁴. Nos ensaios que foram publicados em 1915, esses dois cientistas observaram a formação de tumores em orelhas de coelhos após sucessivas aplicações desses produtos⁶⁵.

O início da química dos HPAs coincide com o isolamento do *benzo[a]pireno (BaP)* a partir do carvão⁶⁶, em 1931 e, posteriormente, à sua síntese e identificação, permitindo demonstrar que o BaP é forte agente

cancerígeno em animais⁶⁷. O BaP é tem sido utilizado como “indicador” do potencial de carcinogenicidade dérmica (cutânea) de uma amostra⁶⁸.

Em 1933, COOK e colaboradores⁶⁹ isolaram benzo[a]pireno, benzo[e]pireno e benzo[a]antraceno do alcatrão de carvão e demonstraram que o primeiro é altamente carcinogênico quando aplicado em pele de ratos. Desde então, um grande número de testes tem sido desenvolvido para estudar os efeitos nocivos destas substâncias químicas⁷⁰. Nos anos 70, foi introduzido um método⁶⁷ muito sensível e eficaz para a determinação da mutagenicidade de substâncias químicas, usando bactérias do gênero *Salmonella*, denominado de “ensaio de mutagenicidade Ames-Salmonella”.

O grau de carcinogenicidade (capacidade de formar tumores cancerígenos em locais específicos) e mutagenicidade (capacidade de atacar o sistema genético de células humanas e animais) de alguns HPAs está apresentado, de forma esquemática, na Tabela IV.

TABELA IV. Carcinogenicidade e Mutagenicidade de alguns HPAs⁶⁷

Composto	Carcinogenicidade(*)	Mutagenicidade(**)
Fluoranteno	-	-/+
Pireno	-	-
Criseno	+	++
Benzo[a]pireno	+++	+++

(-) inativo; (+) fraco; (++) moderado; (+++) forte; (*) estudo em animais (**) teste Ames

A atividade carcinogênica de cada composto individual é dependente da estrutura molecular. Por exemplo, existem cinco isômeros estruturais para a série de compostos de quatro anéis de peso molecular 228. Destes cinco isômeros, benzo[a]antraceno, criseno e benzo[c]fenantreno são carcinogênicos, enquanto que o trifenileno e o naftaceno não o são. Fato similar ocorre entre os isômeros do benzo[a]pireno e benzo[e]pireno onde o isômero [a] é potente carcinogênico e o isômero [e], não. A adição de um grupo alquila ao anel também pode afetar o caráter carcinogênico do composto. Na série metil-criseno, o 5-metil-criseno é altamente carcinogênico, enquanto que os demais apenas moderadamente. A presença de um heteroátomo no anel também altera

as propriedades carcinogênicas. Por exemplo, embora o fenantreno seja inativo, a fenantridina é um carcinogênico. Já, a benzo[h]quinolina e benzo[f]quinolina entretanto, não são carcinogênicas⁷¹.

3.1.2. FONTES DE EMISSÃO E FORMAÇÃO DE HPAs

Os HPAs são emitidos por fontes naturais e antropogênicas. A contribuição de fontes naturais de HPAs é muito limitada, restringindo-se à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas. As fontes antropogênicas, resultantes da atividade humana, são as maiores contribuintes destes compostos para o ecossistema.^{27,72,73} Dentre elas, a mais importante é a queima de combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e seus derivados, sob condições de deficiência de oxigênio, na qual o carbono do combustível não é completamente convertido a CO ou CO₂.

Os produtos da combustão incompleta são de complexidade intermediária, sendo que a temperatura de formação e a relação C/H do material de partida tem uma influência marcante na composição dos mesmos⁷⁴. Portanto, o tipo e a quantidade dos HPAs formados dependem das condições específicas do processo e do tipo de combustível, sendo que processos mais eficientes emitem menores quantidades de HPAs².

Os HPAs são formados em processos de combustão incompleta, a altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente emitidos por todos os tipos de combustão. A formação pirolítica de hidrocarbonetos poliaromáticos é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura. O esquema mecanístico aceito para esta reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados conforme esquema apresentado na Figura 11⁶⁷.

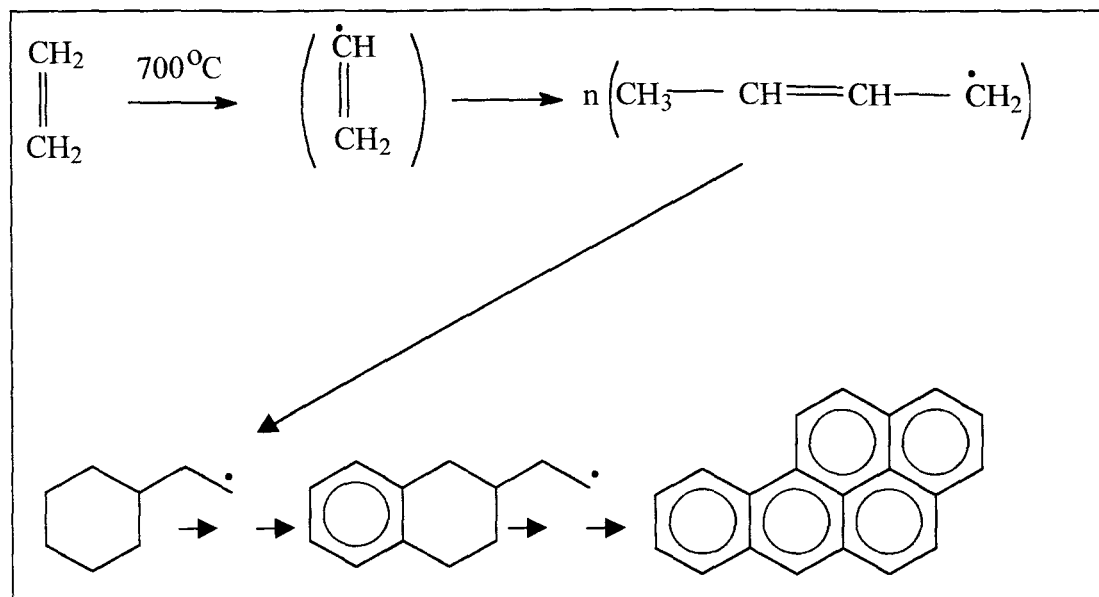


FIGURA 11: Mecanismo de formação do benzo[a]pireno sob condições de pirólise⁶⁷

3.1.3. HPAs E O AMBIENTE

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formam o maior grupo de carcinogênicos químicos conhecidos atualmente^{74,75}. Os prejuízos que os HPAs podem causar ao ambiente tem sido objeto de vários estudos. A contaminação de rios, mares e florestas e também da atmosfera, pode causar danos irreparáveis à natureza e à saúde humana. A ação maléfica dos HPAs sobre os organismos vivos pode ser exercida diretamente e, principalmente, através de seus derivados, muitos deles ainda desconhecidos.

O interesse por derivados de HPAs devido a suas ações mutagênica e cancerígena tem conduzido a várias investigações visando esclarecer o mecanismo de formação de seus derivados e determinar seus níveis de concentração na atmosfera^{32,74,76}.

A presença comprovada de HPAs na natureza, associada à toxidez, o comprovado potencial carcinogênico de vários desses compostos e o fato de serem resistentes à biodegradação, determinaram, a nível mundial, a inclusão de dezesseis deles na lista dos poluentes orgânicos prioritários, pela U. S. Environmental Protection Agency (USA-EPA)⁷⁷. Dentre estes, os mais

tóxicos são o benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno⁷⁸. As estruturas dos 16 HPAs listados pela USA-EPA são mostrados na Figura 12.

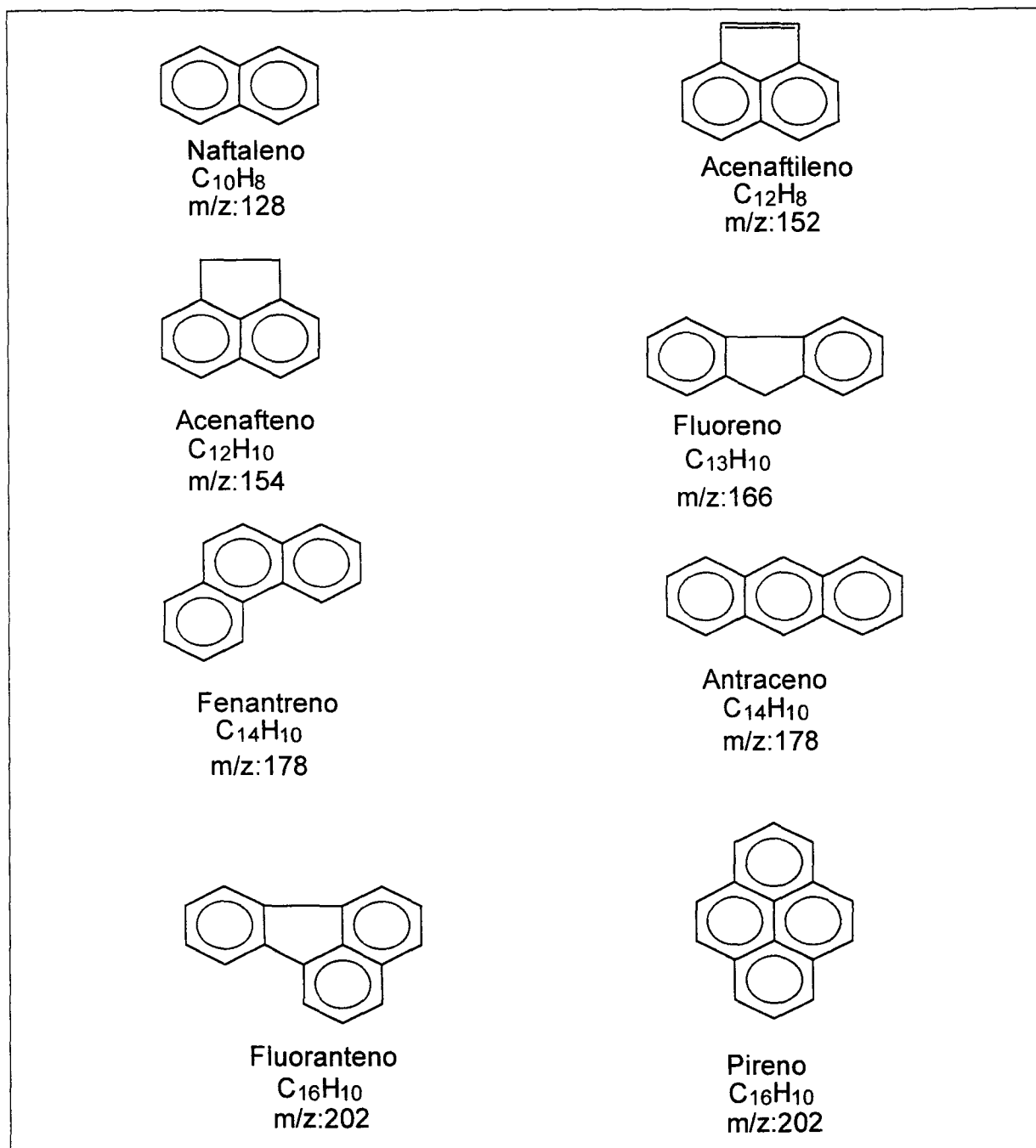
3.1.4. SEPARAÇÃO E ANÁLISE DE HPAs EM COMBUSTÍVEIS E DERIVADOS

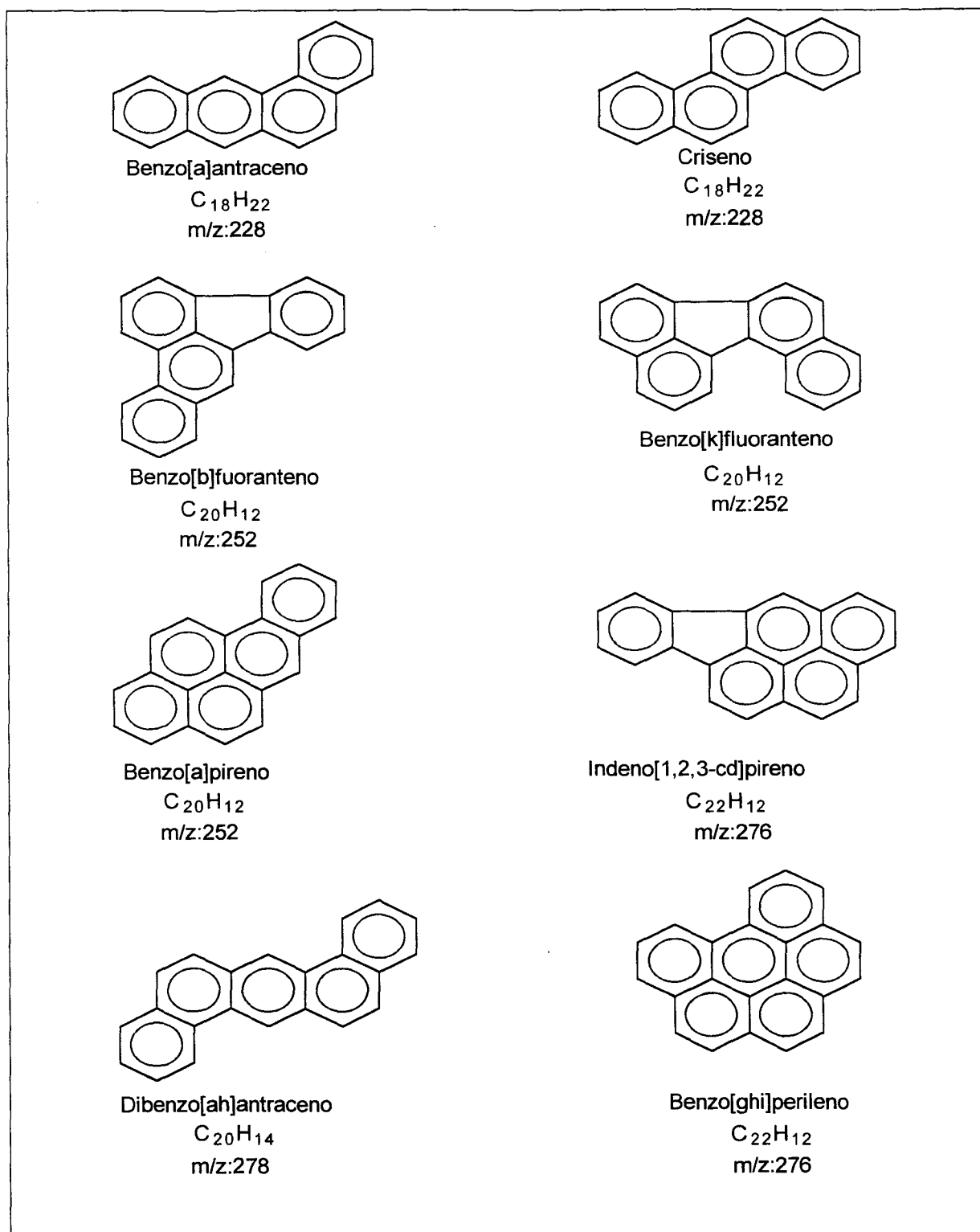
Muitos dos constituintes dos betumes ou alcatrão estão presentes em quantidades muito pequenas, conseqüentemente, as tentativas de identificação dos mesmos esbarram na necessidade de pré-fracionar o material a fim de reduzir a complexidade e obter melhores resultados.

Entre os métodos de pré-fracionamento mais antigos aplicados aos combustíveis fósseis, estão a extração líquido-líquido (tipo ácido - base)⁷⁹⁻⁸¹ e o fracionamento por solubilidade^{19,82-84} e, entre as metodologias analíticas atuais de identificação e quantificação de HPAs, estão os métodos cromatográficos e espectroscópicos⁸⁴⁻⁸⁶.

A cromatografia é destacada não somente por ser uma técnica analítica das mais utilizadas mas, também, devido à sua versatilidade que permite o uso na purificação da amostra (“clean-up”), fracionamento e pré-concentração, separação, identificação e quantificação dos componentes^{71,72,81,87-90}.

As técnicas clássicas de cromatografia líquido-sólido como cromatografia por adsorção em coluna e cromatografia em camada delgada são bastante utilizadas na separação de misturas complexas de compostos orgânicos poliaromáticos, principalmente no fracionamento preliminar para posterior análise.²¹

**FIGURA 12: Estruturas dos 16 HPAs listados pela USA-EPA(contínua)**

**FIGURA 12 (continuação): Estruturas dos 16 HPAs listados pela USA-EPA**

A seguir, serão apresentados alguns aspectos gerais das principais técnicas analíticas aplicadas ao estudo de HPAs em combustíveis fósseis, em especial para o carvão e seus derivados líquidos.

3.1.4.1. FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE

A técnica consiste em fracionar a amostra segundo sua solubilidade em relação a um ou uma sequência de solventes, baseando-se no poder eluotrópico do solvente e sua polaridade.

Dois solutos podem ser separados por uma dupla de solventes A e B quando suas solubilidades nestes solventes forem diferentes. Portanto, quanto maior a diferença de solubilidade, maior será a eficiência da separação⁷⁹. Os inconvenientes deste tipo de separação estão no elevado tempo necessário para efetuar todos os passos experimentais^{2,80}.

No caso de combustíveis fósseis, a técnica se baseia na diferença de solubilidade das classes de compostos em três tipos de solventes: hexano ou pentano, benzeno ou tolueno e piridina ou THF, para separar os compostos em óleos (solúveis em hexano), asfaltenos (solúveis em benzeno e insolúveis em hexano) e asfaltóis ou pré-asfaltenos (solúveis em piridina e insolúveis em benzeno e hexano)^{82,83,89,90}.

Este processo é demorado e dependente de variáveis, tais como: quantidade de solvente, interação entre o solvente e o material fracionado, forma de extração (agitação simples, Soxhlet,...). Ainda é usado em amostras de combustíveis, porém como uma forma de clean-up, já que necessita do uso de técnicas de fracionamento posteriores para cada fração obtida devido à complexidade das mesmas.⁸⁴

3.1.4.2. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Inúmeros procedimentos cromatográficos tem sido desenvolvidos para o fracionamento de combustíveis fósseis^{19,23}.

Os processos cromatográficos de fracionamento propostos para amostras de combustíveis líquidos diferem entre si, pelo tipo de interação com as fases estacionária e móvel (adsorção, partição, troca iônica, ...), pelo tipo de condições operacionais (coluna aberta, alta pressão..) e pelas trocas de eluentes ou fases estacionárias².

Uma variedade de adsorventes tem sido usados incluindo a sílica, alumina, fases ligadas como pirrolidona, C₁₈, amino, dinitroanilinopropil, combinação de sílica-alumina e Florisil⁹¹⁻⁹⁵.

O fracionamento se faz necessário devido à complexidade das amostras e tem tradicionalmente sido executado por cromatografia líquida em separações sequenciais, usadas para o isolamento de um componente específico ou fracionamento por classe química, antes da análise cromatográfica instrumental^{30,87,88,96}.

Entre os métodos de separação clássicos para combustíveis, tem-se o método *SARA* (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), no qual o fracionamento da amostra nestes compostos é feito usando cromatografia de troca iônica, coordenação e adsorção. Mesmo com todas essas etapas o método não fornece uma boa distribuição⁸².

O método *PONA* (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) para o fracionamento faz uso da HPLC com colunas empacotadas com partículas de sílica gel e a técnica de “backflush” para a separação dos hidrocarbonetos saturados dos aromáticos^{86,97}.

Um fracionamento cromatográfico de combustíveis líquidos em termos de frações de diferentes funcionalidade química, denominado *SESC* (cromatografia por eluição sequencial de solventes) foi desenvolvido por Farcasiu⁹⁸. Este método baseia-se no fracionamento cromatográfico sobre sílica gel dos componentes solúveis em benzeno e piridina, pela eluição com

solventes específicos.. As frações são obtidas através da ação de diferentes misturas de solventes combinando os fatores de polaridade e força do solvente.

Coulomb e colaboradores⁹⁹ partiram de uma amostra de óleos de alcatrão (solúveis em pentano), produzido por pirólise do carvão betuminoso, fracionou-a em coluna de sílica e alumina. Foram obtidas seis frações de polaridades diferentes. A fração poliaromática foi, posteriormente, separada por HPLC em três frações de aromáticos com três, quatro e cinco ou mais anéis condensados, sendo posteriormente analisada, assim como as frações de mono e diaromáticos, por Cromatografia Gasosa.

Herod e colaboradores⁸⁴ fracionaram uma amostra de alcatrão e produzida pela pirólise de carvões betuminosos de alta volatilidade, em óleos (solúveis em pentano), asfaltenos (solúveis em benzeno) e pré-asfaltenos (insolúveis em benzeno). Os óleos foram divididos em compostos saturados, aromáticos e polares por coluna cromatográfica em sílica.

Satou e colaboradores¹⁰⁰ caracterizaram o óleo neutro resultante do processo de liquefação do carvão e livre de frações ácidas ou básicas, em termos de distribuição de anéis aromáticos, anéis naftênicos com ou sem cadeias laterais. Para alcançar tal objetivo, foi usado HPLC que separou os hidrocarbonetos em classes de compostos de acordo com o número de anéis aromáticos, numa eluição sequencial com uma série de solventes.

Na tentativa de caracterizar melhor as frações de extratos, alguns autores tem empregado técnicas cromatográficas após a etapa de fracionamento por solventes baseado na precipitação de compostos pesados, como Stefanova e colaboradores¹⁴ que desenvolveram a técnica que extrai componentes do carvão com N,N-dimetilacetamida (DMAA), à temperatura ambiente, sob agitação. O extrato concentrado é tratado com éter de petróleo e submetido a cromatografia líquida em coluna de alumina. Neste processo, a amostra é eluída usando uma sequência adequada de solventes em ordem crescente de polaridade produzindo quatro frações que variam desde hidrocarbonetos saturados até compostos aromáticos e polares.

Karan e colaboradores^{17,101} desenvolveram estudos envolvendo a análise de líquidos derivados de combustíveis fósseis. Entre as técnicas estudadas, merece destaque o fracionamento por cromatografia líquida

preparativa em coluna de sílica obtendo oito frações distintas. Esta técnica vem sendo amplamente usada para carvões brasileiros^{2,33,97,102}. Este método é uma extensão do método SARA, combinando solubilidade e fracionamento cromatográfico. Neste processo (chamado de *PLC-8*), o combustível líquido fornece oito frações de classes químicas distintas, usando uma sequência adequada de eluentes: cinco frações não polares (hidrocarbonetos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e polinucleares aromáticos), uma fração de polaridade intermediária (resina) e duas frações polares (asfaltenos e asfatóis).

Outra técnica de fracionamento para caracterizar combustíveis líquidos em classes de compostos é a Extrografia, que resulta da combinação das técnicas de extração e cromatografia. O mecanismo envolve uma adsorção adequada nos sítios de sílica ou alumina seguida por uma eluição sequencial com solventes de polaridade crescente³³.

Wang e colaboradores⁹⁴ desenvolveram estudos envolvendo a análise de óleos crus de petróleo. As amostras foram submetidas ao fracionamento por cromatografia líquida preparativa em coluna de sílica obtendo duas frações: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, que foram analisadas utilizando CG/FID e CG/EM. Este método foi usado no presente trabalho como ponto de partida para a metodologia analítica a ser aplicada.

3.1.4.3. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISE

Os métodos espectroscópicos são hoje os principais instrumentos para a identificação de moléculas orgânicas, incluindo a distinção de isômeros. A confirmação da identidade de substâncias já catalogadas é feita por comparação de espectros. Dados espectrais sobre HPAs e derivados estão disponíveis na literatura e em coleções tradicionais de espectros.

Os principais métodos espectroscópicos utilizados na análise de HPAs são a espectroscopia nas regiões do ultravioleta-vísivel (UV-VIS),

infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de prótons (RMN de ^1H) e a espectrometria de massa (EM)^{19,103}.

A caracterização estrutural de HPAs por RMN é realizada pela análise de dados dos espectros de ^1H e ^{13}C . A distinção entre isômeros pode ser feita com o auxílio de técnicas especiais como desacoplamento (irradiação/RMN de ^1H) e, também, por experimentos em duas dimensões do tipo $^1\text{H} \ ^{13}\text{C}$ etc. A principal desvantagem da técnica de RMN é a quantidade de substância pura, que é necessária para se proceder a análise. Devido a baixa sensibilidade, IV e RMN são utilizadas em análise qualitativa^{19,74,104}.

A vantagem das técnicas de IV e RMN está no grande número de informações contidas nos espectros com relação direta com a estrutura.

A espectrometria de massas é uma técnica que, do ponto de vista analítico, apresenta a vantagem de ser útil tanto na identificação quanto na quantificação de compostos orgânicos, mesmo em baixas concentrações, principalmente após o acoplamento aos sistemas de cromatografia gasosa. Em relação aos HPAs, apresenta boa sensibilidade, é muito útil na caracterização estrutural, contudo, a discriminação de isômeros não é satisfatória, necessitando de padrões adequados para a completa análise.

Por outro lado, a cromatografia gasosa de alta resolução tem sido um dos principais métodos para separação de compostos orgânicos. O alto poder de resolução das colunas capilares, além da sensibilidade e eficiência, determinam a sua preferência e ampla utilização na análise de HPAs^{31,71,105,106}. O associação de um cromatógrafo a gás a uma das técnicas de identificação como a espectrometria de massas e a espectroscopia no infravermelho, compõe o melhor conjunto de fracionamento e identificação destas misturas complexas.

IV - EXPERIMENTAL

1. SOLVENTES E REAGENTES

Todos os reagentes usados foram grau p.a., Merck ou equivalente, sendo os solventes destilados e armazenados em frascos escuros com rolha de vidro. Os padrões utilizados foram adquiridos da Sigma & Aldrich Company.

Nos fracionamentos cromatográficos foi usada sílica Gel 60 (Merck) com tamanho de partícula de: 0,063 – 0,200 mm (70 –230 mesh ASTM).

Os solventes extratores usados foram o diclorometano (DCM), tolueno (TOL) e tetraidrofurano (THF) com ponto de ebulição de 39,8 °C, 110,6 °C e 66 °C, respectivamente¹⁰⁷.

1.1. PREPARO DA SÍLICA PARA O FRACIONAMENTO CROMATOGRAFICO

Procedimento: 30,0 g de sílica gel foram submetidos a lavagens sucessivas de: 3 x 25 mL acetona; 3 x 25 mL hexano e 3 x 25 mL diclorometano, em funil Büchner. A evaporação do solvente foi realizada em cápsula de porcelana, por uma noite, à temperatura ambiente, em capela, usando-se uma cobertura de papel de alumínio perfurado. A sílica seca foi ativada a 180 °C por 20 horas em cápsula de porcelana revestida com papel de alumínio perfurado e posteriormente guardada em dessecador.

1.2. PREPARO DOS CARTUCHOS PARA A TÉCNICA DE SOXHLET

Os cartuchos feitos de papel filtro foram pré-extraídos por 8 horas, com um litro de diclorometano, em aparelho de Soxhlet, para garantir a retirada de quaisquer impurezas existentes no papel de filtro.

1.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE HPAs

As soluções padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque, obedecendo a sequência:

- a) Solução estoque – soluções individuais de cada padrão a 5000 µg/L em tolueno.
- b) Solução referência – preparada a partir das soluções estoque contendo todos os padrões em concentração de 500 µg/L.
- c) Solução de padrão interno – solução a 1000 µg/L de antraceno dissolvido em tolueno.

As soluções foram conservadas em geladeira, em torno de 4 °C, mantidas no escuro em frascos envoltos em papel de alumínio.

2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1. CARVÃO E ALCATRÃO

As amostras de carvão e a amostra comercial de alcatrão foram cedidas pela Eliane Revestimentos Cerâmicos, Cocal, SC. As amostras de

carvão foram moídas através de moinho de bolas e posteriormente peneiradas até obter-se uma granulometria em torno de 60 mesh e acondicionadas em frascos de vidro escuro.

As amostras de carvão foram inicialmente caracterizadas por análise elementar e análise imediata, ambas realizadas nos laboratórios da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, sendo os resultados apresentados na Tabela V. Estas análises serviram para confirmar a natureza típica dos carvões brasileiros, isto é, elevado teor de cinzas e de matéria volátil, em detrimento do teor de carbono fixo. O valor da razão C/H (1,28) indica o alto grau de aromaticidade da matéria orgânica.

TABELA V. Análises Elementar e Imediata do carvão

Análise Elementar (%)		Análise Imediata (%)	
C	78,1	Cinzas ^{bs}	33,4
H	5,1	Matéria Volátil ^{bs}	27,3
N	1,5	Carbono Fixo ^{bs}	39,3
(O + S)*	15,3	Umidade	1,1
C/H(**)	1,28		

(^{bs}) base seca; (*) por diferença; (**) razão atômica

O alcatrão foi obtido na Cerâmica Eliane, como subproduto no processo de gaseificação, usando o mesmo carvão citado acima, o qual consiste em uma mistura de carvões fornecidos pela Copelmi, tendo têm origem nas minas do Leão e de Charqueadas, RS.

A amostra de alcatrão utilizada para este estudo corresponde a uma fração destilada (“óleo leve”), com faixa de ebulição abaixo de 600 °C. Esta amostra foi caracterizada por Análise Elementar (realizada nos laboratórios da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC), Espectroscopia no Infravermelho (equipamento FT-IR, Perkin Elmer modelo 3020, Galaxy Series 3000, na forma de filme de CH₂Cl₂ sobre placas de KBr no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (Varian modelo 300, usando clorofórmio deuterado como solvente e frequência de 300 MKz).

.2.2. BETUME: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO INICIAL

O carvão moído foi submetido à extração em Soxhlet e em banho de ultra-som usando três diferentes solventes: diclorometano, tetraidrofurano e tolueno. Os betumes obtidos foram caracterizados por Análise Elementar (realizada nos laboratórios da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC), Espectroscopia no Infravermelho (equipamento FT-IR, Perkin Elmer modelo 3020, Galaxy Series 3000, na forma de filme de CH_2Cl_2 sobre placas de KBr no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (Varian modelo 300, usando clorofórmio deuterado como solvente e frequência de 300 MKz).

2.2.1. EXTRAÇÃO POR SOXHLET (MÉTODO DE REFERÊNCIA)

Aproximadamente 200 g de carvão foram extraídos a cada vez, com dois litros de solvente em sistema Soxhlet convencional, à temperatura ambiente, usando um cartucho de papel filtro pré-extraído com diclorometano, por 48 horas.

Os solventes foram eliminados em rotavapor e os extratos, denominados de betume, foram posteriormente concentrados sob fluxo de nitrogênio ultra-puro até peso constante e o rendimento de extração determinado gravimetricamente.

2.2.2. EXTRAÇÃO POR ULTRA-SOM

2.2.2.1. APARELHO DE ULTRA-SOM

Modelo: Thorton T-4.

Potência: 90 W com, numa frequência de 40 KHz e com uma intensidade de radiação de 0,27 W/ cm².

Dimensões do banho: 24 x 14 x 10 cm

Frasco reacional: erlenmeyer de 250 mL, de boca esmerilhada, conectado a um condensador de ar de 30 cm de altura.

2.2.2.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO, DA POSIÇÃO DO FRASCO REACIONAL, DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E TEMPERATURA FINAL DE REAÇÃO

Determinou-se dentro do banho a região onde o efeito de cavitação era mais intenso. Tal efeito foi verificado com tiras de papel de alumínio mergulhadas dentro do banho de ultra-som (contendo algumas gotas de detergente para diminuir a tensão superficial do líquido) por um período de trinta segundos. As tiras de papel de 2 cm x 15 cm foram colocadas em vários pontos do banho e mantidas e próximas ao fundo do recipiente, sendo que a intensidade da onda ultrassônica é medida pelo diâmetro das perfurações que foram provocadas nas mesmas.

Foram feitas diversas extrações variando o tempo de duração da extração com ciclos de sonicação de quinze minutos com intervalo de três minutos entre cada ciclo, usando-se a relação de massa de carvão e de solvente (DCM) de 1:10.

Foram verificadas as variações de temperatura do banho e da mistura reacional no início e término de cada ciclo de quinze minutos de

sonicação num tempo total de 75 minutos, divididos em cinco períodos de quinze minutos com intervalo de três (aparelho desligado), usando como solvente extrator o DCM. A razão entre a massa de carvão e a de solvente utilizado foi mantida em 1:10.

Foi testada a extração com tempo corrido de 75 minutos usando como o solvente extrator o diclorometano, numa proporção de massa de carvão e de solvente de 1:10. Foram registradas as alterações de temperatura do referido banho.

Foram realizadas extrações variando a relação de massa de carvão e de solvente(DCM) de 1:5, 1:10 e 1:15. Como tempo de extração foram usados ciclos de sonicação de quinze minutos com intervalo de três minutos entre cada ciclo.

Procedimento de extração: 10,0 g de carvão com granulometria de 60 mesh foram extraídos usando 100 mL de solvente por 75 minutos (dividido em cinco ciclos de 15 minutos com intervalo de três minutos) em banho de ultra-som modelo Thorton T-4 (0,27 W/cm²). A separação dos extratos foi realizada por filtração simples, seguida de uma lavagem com 10 mL do solvente extrator. O extrato filtrado foi concentrado em capela, em atmosfera de nitrogênio ultra-puro, até peso constante e o rendimento de extração determinado gravimetricamente.

O esquema do sistema de ultra-som usado está representado na Figura 10.

2.2.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESULTANTES DAS EXTRAÇÕES

Os resíduos sólidos separados do extrato e transferidos para uma cápsula de porcelana foram secos, à temperatura ambiente, em capela e posteriormente mantidos em dessecador. Estes sólidos foram caracterizados por Análise Elementar (Perkin Elmer Elemental Analyser 2400).

3. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS

Para o fracionamento das amostras, utilizou-se a técnica desenvolvida por Wang e colaboradores⁹⁴, com algumas modificações. Nesta técnica utiliza-se sílica como fase estacionária e são obtidas duas frações: hidrocarbonetos saturados (F1) e HPAs (F2), sendo que os compostos polares ficam retidos na coluna.

3.1. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Como a metodologia usada difere em alguns aspectos da citada na literatura⁹⁴, fez-se necessário desenvolvê-lo usando padrões, a fim de determinar as condições ideais de fracionamento.

Procedimento: em uma coluna de vidro (40 cm x 11 mm) contendo 3,0 g de sílica previamente ativada, empacotada a seco adicionou-se uma camada de 0,5 cm de sulfato de sódio anidro (aproximadamente 1,0 g). A coluna foi condicionada com 20 mL de hexano (Figura 13).

1 mL da solução dos padrões (relacionados na Tabela VI) a 500 µg/L, foi adicionada a 1,0 g de sílica, misturando-se bem e colocando-a num banho de gelo. O solvente foi removido sob fluxo de nitrogênio ultra-puro de modo a dispersar a amostra. Após evaporar o solvente, esta mistura foi colocada no topo da coluna.

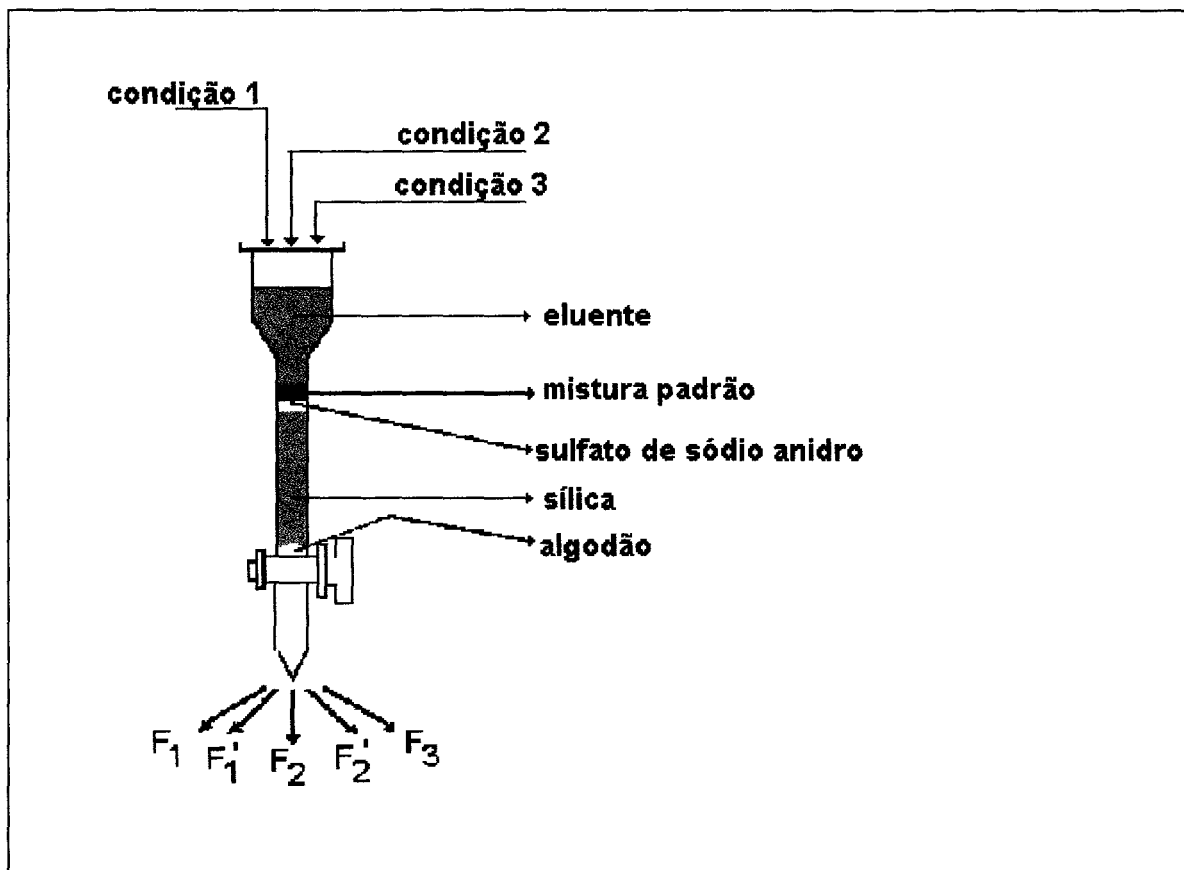


FIGURA 13: Esquema usado para o desenvolvimento da metodologia de fracionamento cromatográfico

TABELA VI: Relação dos padrões utilizados no desenvolvimento da metodologia analítica

Padrões	
fluoreno	1-metil-fenantreno
fluoranteno	Pireno
2-fenil-naftaleno	3-metil-pireno
2,3-benzofenantreno	m-terfenil
criseno	

Em seguida a coluna foi percolada com dentre as três condições diferentes descritas na Tabela VII, sendo obtidas cinco frações, que foram concentradas em atmosfera de nitrogênio e mantidas em dessecador, com sílica gel, até peso constante. As frações foram denominadas conforme a seguir:

F1= eluída da coluna com hexano, constituída exclusivamente por hidrocarbonetos saturados.

F1'= eluída da coluna com hexano, supostamente constituída por hidrocarboneto saturados que não tenham sido eluídos com a quantidade de solvente usada para F1.

F2 eluído da coluna com mistura hexano/benzeno, constituída exclusivamente por hidrocarbonetos aromáticos.

F2'= eluída da coluna com mistura hexano/benzeno, supostamente constituída por hidrocarbonetos aromáticos que não tenham sido eluídos com a quantidade de solvente usada para F2.

F3 = eluída da coluna com diclorometano, constituída por compostos polares e/ou heteroaromáticos.

Cada fração obtida foi dissolvida em tolueno até o volume de 1 mL e, submetida a análise por cromatografada nas condições da Tabela VIII.

TABELA VII: Sequência de eluentes usada no fracionamento cromatográfico

Condição	Solventes	Frações (mL)				
		F1	F1'	F2	F2'	F3
1	Hexano	10	10	–	–	–
	Hexano : Benzeno (1:1)	–	–	10	10	–
	Diclorometano	–	–	–	–	10
2	Hexano	20	10	–	–	–
	Hexano : Benzeno (1:1)	–	–	20	10	–
	Diclorometano	–	–	–	–	20
3	Hexano	40	10	–	–	–
	Hexano : Benzeno (1:1)	–	–	30	10	–
	Diclorometano	–	–	–	–	10

3.3. ANÁLISE DOS PADRÕES E DAS FRAÇÕES

3.3.1. ANÁLISE DOS PADRÕES

As soluções estoque de cada padrão e a solução do padrão interno foram analisadas por Cromatografia Gasosa com detector de Ionização de Chama (HP-5890) nas condições usadas estão na Tabela VIII.

TABELA VIII: Condições cromatográficas utilizadas nas análises das frações.

Coluna	HP-1 (50 m x 0,2 mm x 0,25 μ m)(metilsilicone)
Modo de operação	Splitless
Temperatura do injetor	300 °C
Temperatura do detector	300 °C
Programação de temperatura	100 °C - 5 °C/min- 230 °C(5 min) - 5 °/min - 300 °C(5min)
Pressão na cabeça da coluna	15 PSI (H ₂ ultra puro)
Volume injetado	0,6 μ L
Velocidade do papel	0,5 cm/min.

3.3.2. RECUPERAÇÃO

Definida a melhor condição, de fracionamento cromatográfico, que é apresentada na Tabela IX partiu-se para o cálculo da recuperação dos HPAs nesta condição.

Submeteu-se 2 mL da mistura padrão a 500 ppm de cada padrão, ao processo de fracionamento proposto. Recolheu-se a fração F2 (composto de HPAs), acrescentou-se o padrão interno (1000 ppm), ajustou-se o volume a 2 mL e analisou-se esta fração de acordo com as condições apresentadas na Tabela VIII. Este procedimento foi repetido em triplicata.

TABELA IX: Sequência de eluentes escolhida no fracionamento cromatográfico.

Fração	Classe de compostos	Volume	Eluentes
F1	Hidrocarbonetos saturados	20 mL	Hexano
F2	Hidrocarbonetos aromáticos	20 mL	Hexano/Benzeno.(1:1)

Cada fração foi injetada três vezes, tendo-se assim, triplicata de injeção e triplicata de fracionamento.

Para um quarto experimento, denominado de padrão de referência, usou-se o mesmo volume de mistura padrão, adicionando-se a mesma concentração de padrão interno e sem ser previamente eluída na coluna de sílica. Esta solução foi também analisada por Cromatografia Gasosa com detector de Ionização de Chamas (HP-5890), e injetada em triplicata nas mesmas condições estabelecidas na Tabela VIII.

3.4. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras de betume ou alcatrão foram fracionadas por cromatografia líquida, segundo a metodologia otimizada

Procedimento: Aproximadamente 0,1 g de cada amostra de betume ou alcatrão, dissolvidas em cerca de 0,5 mL de diclorometano foram adicionadas a 1,0 g de sílica, misturando-se bem e deixando secar o solvente, para dispersar a amostra. Após seca, foi adicionada ao topo da coluna, preparada e condicionada conforme descrição no item 3.1. A seguir, eluiu-se usando a sequência de solventes relacionada na Tabela IX. Foram obtidas duas frações (F1 e F2) que, após concentradas por evaporação simples em capela, foram mantidas em dessecador até peso constante. As massas de cada fração foram, então, determinadas gravimetricamente. Os valores de distribuição em massa de cada fração, medidos gravimetricamente, constituem a média de pelo menos três determinações para cada amostra.

3.5. ANÁLISE DAS FRAÇÕES

As frações F1 e F2 foram analisadas qualitativamente por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (HP-5988 A) contendo um sistema de biblioteca NBS (National Bureau of Standards) com 34.000 registros.

As condições usadas nas análises cromatográficas foram as mesmas já apresentadas na Tabela VIII, com exceção das condições de temperatura da coluna que, em função de problemas operacionais, variaram de acordo com a coluna e com a fração analisada, e estão apresentadas junto com os resultados.

Para a identificação dos hidrocarbonetos saturados usou-se uma solução padrão contendo seis hidrocarbonetos saturados lineares com 14, 15, 16, 20, 26 e 30 átomos de carbono na molécula, que foi injetada nas mesmas condições das frações F1.

O método de análise adotado foi a varredura de espectro total para cada pico (SCAN de 35 a 500 uma) e principalmente para a fração F2 usou-se o monitoramento de íons (SIM) correspondentes aos HPAs. Neste caso, obtém-se uma identificação por tentativa, ou seja, aproximada.

Para a identificação inequívoca dos HPAs usou-se uma mistura dos padrões dos 16 HPAs obtidos da Aldrich Company usados para as metodologias US-EPA para poluentes prioritários⁷⁷, cujas estruturas são representadas na Figura 12.

V – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO COM ULTRA-SOM

Para avaliar as melhores condições operacionais determinou-se inicialmente a posição de maior radiação da onda no banho, a qual é necessária, pois a intensidade da cavitação varia com a profundidade e com a frequência dos aparelhos. As tiras de papel de alumínio foram examinadas e marcou-se o local dentro do banho, a onde o ataque à tira foi mais intenso, ou seja, onde o diâmetro dos furos produzidos foi maior. O frasco reacional foi colocado sempre na mesma posição para as extrações posteriores. A razão da escolha por um erlenmeyer (Figura 10) como frasco reacional deve-se ao fato de que a onda é imprimida diretamente na base plana do fundo do frasco, sendo assim, a transferência energia ao meio reacional é feita de modo mais efetivo. Além disso, as paredes laterais lisas facilitam a remoção (escoamento) dos sólidos na etapa de filtração .

Optou-se por uma relação entre a massa de carvão e a massa de solvente de 1:10, a qual é a mesma utilizada para o Soxhlet.

Foram realizados vários experimentos visando a determinação do tempo de extração e das temperaturas da mistura reacional e do banho. Na Figura 14 observam-se os percentuais de rendimento da matéria orgânica em função do tempo de extração, o qual foi dividido em períodos de 15 minutos com intervalo de três minutos de descanso (aparelho desligado).

Observou-se que a capacidade de extração não mais se alterava significativamente a partir dos 75 minutos de extração

Verificou-se também a variação da temperatura durante o processo de extração. A Tabela X mostra as variações da temperatura do banho e da mistura reacional durante aplicação da técnica de ultra-som para uma mistura de carvão e de solvente no caso DCM na razão de 1:10.

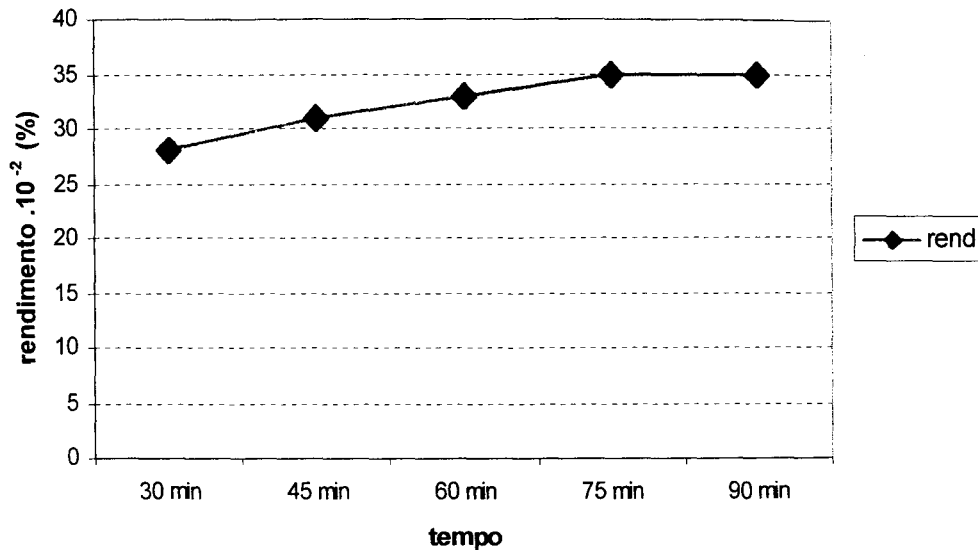


FIGURA 14: Rendimento na extração da matéria orgânica em função do tempo de extração.

TABELA X: Variação da temperatura do banho e da mistura reacional para uma mistura massa : solvente de 1:10.

Ciclo	Tac.(minutos)	Tib(°C)	Tfb(°C)	Tim(°C)	Tfm(°C)
1	15	25,0	31,0	23,5	30,0
2	30	29,6	33,0	30,0	34,0
3	45	32,8	36,0	34,0	36,8
4	60	35,5	37,8	36,8	38,5
5	75	37,3	39,0	38,5	39,4

Tac: tempo acumulado; Tib = temperatura inicial do banho; Tfb = temperatura final do banho; Tim = temperatura inicial da mistura reacional; Tfm = temperatura final da mistura reacional

A temperatura no interior do frasco reacional manteve-se, praticamente, igual a temperatura do banho. A elevação da temperatura do banho e, conseqüentemente, da mistura reacional ocorre por perda de energia das ondas com a distância.

A parcela de contribuição da temperatura ao processo de extração não é fácil de quantificar, porque esta depende do banho, do tipo do recipiente, da espessura das paredes do recipiente e da posição do frasco reacional.

A influência (ação) da temperatura não é possível de ser avaliada sem uma instrumentação de controle de leituras de temperaturas automatizadas. As leituras realizadas não refletem a variação real da temperatura do meio reacional, porque aquelas foram realizadas em um meio que não sofreu agitação mecânica. A única agitação do meio foi provocada pelo movimento das ondas sonoras. As leituras de temperaturas foram feitas utilizando termômetros comuns (de Hg e álcool), os quais possuem líquidos que podem ter suas propriedades físicas influenciadas pelo efeito sonoro.

A Tabela XI apresenta os resultados da avaliação do rendimento em massa para a extração com tempo corrido de 75 minutos, isto é, sem interrupção a cada quinze minutos usando como solvente o DCM e as respectivas temperaturas de início e término do período de extração.

TABELA XI: Variação da temperatura do banho e rendimento em massa para um período único de extração (75 minutos).

Solvente	Temperatura do banho(°C)		Betume(g)*	Rendimento (%)
	inicial	final		
DCM	27,0	40,5	0,0357	0,33
DCM	25	39,0	0,0379	0,35

*média de triplicada de experimentos

Observa-se que não há uma diferença significativa no rendimento final entre as extrações realizadas num único período de 75 minutos e daquele com interrupção de três minutos.

Optou-se, então, pelo uso com interrupções a cada quinze minutos, do que um único período de extração, porque o aparelho utilizado apresenta um controle de tempo regulável de zero até 15 minutos, sendo portanto mais fácil operá-lo nesta condição. Uma outra dificuldade operacional do aparelho é que este tende a aquecer-se quando ligado por longos períodos de tempo.

O rendimento da extração do carvão utilizando-se DCM como solvente extrator variando a relação massa: solvente é apresentado na Tabela XII.

TABELA XII: Variação do rendimento na extração em função do volume de solvente*

Corrida	Volume de solvente(mL)	Razão: massa/solvente	Rendimento (%)**
1	50	1:5	0,23
2	100	1:10	0,35
3	150	1:15	0,42

* tempo de extração de 75 minutos; **média de triplicada de experimentos.

Observou-se que o maior rendimento da amostra foi obtida quando se usou a relação massa: solvente 1:15, mas como a proposta é comparar esta técnica com o sistema convencional de extração em Soxhlet, cuja razão de massa é tradicionalmente mantida em 1:10 no caso de carvões⁹⁷, manteve-se a relação 1:10.

2. RENDIMENTO E ANÁLISE ELEMENTAR DOS BETUMES E DO ALCATRÃO

Na Tabela XIII estão apresentados os resultados de distribuição em massa, em base úmida e seca (daf, dry ash free) dos betumes obtidos nas extrações.

Os resultados de rendimentos podem ser melhor visualizados através da Figura 15. Estes resultados são a média de, pelo menos, três extrações.

Pela análise da Tabela XIII e da Figura 15 pode-se observar que entre os solventes empregados na extração do carvão, tanto na extração de Soxhlet como no processo com ultra-som, é o THF que extrai uma quantidade maior de betume do que o diclorometano e o tolueno.

Na Tabela XIV estão apresentados os dados da análise elementar do alcatrão e dos betumes.

TABELA XIII: Rendimento percentual em massa dos betumes.

Solvente	Peb** (°C)	Técnica ultra-som		Técnica Soxhlet	
		b*. úmida(%)	base <i>daf</i> [#] (%)	b*. úmida(%)	base <i>daf</i> [#] (%)
DCM	39,8	0,35	0,52 ± 0,003	0,80	1,20 ± 0,08
Tolueno	110,6	0,22	0,33 ± 0,02	0,44	0,66 ± 0,08
THF	66,0	2,58	3,86 ± 0,03	3,72	5,57 ± 0,08

[#] livre de umidade e cinzas (*daf*); * base; ** ponto de ebulição do solvente

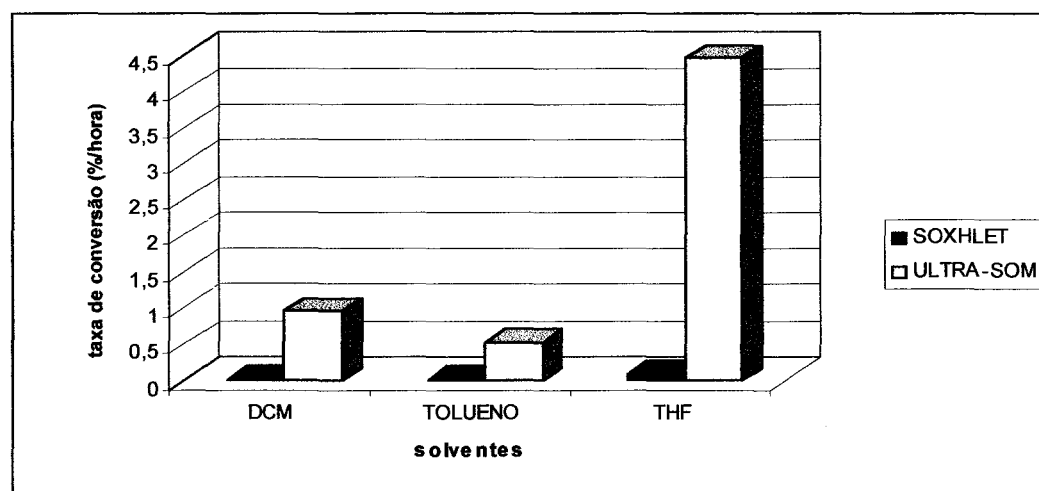
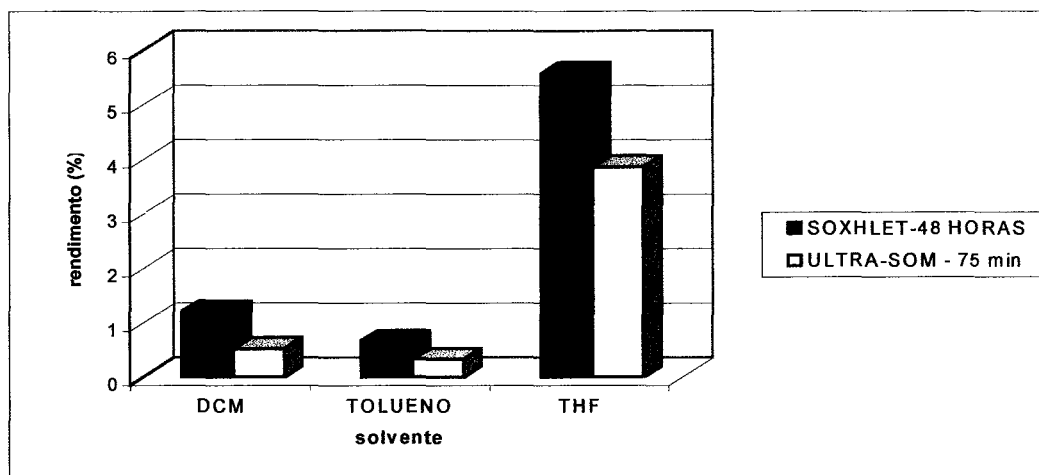


FIGURA 15: Gráficos comparativos para o rendimento em massa dos betumes (em base *daf*) e taxa de conversão (rendimento em massa/tempo total de análise em horas).

compostos extraídos em cada solventes. Tal fato ocorre por se tratar de misturas extremamente complexas e de natureza química possivelmente semelhante, tornando o poder de resolução destas técnicas limitado para as amostras em questão.

Isto pode ser constatado pela análise da Figura 16, que apresenta os espectros no Infravermelho do alcatrão e dos betumes obtidos com diclorometano e Figura 17, que apresenta os espectros no Infravermelho dos betumes obtidos com os três solventes (diclorometano, tolueno e tetraidrofurano) nas técnicas de extração com Soxhlet e com ultra-som.

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho do alcatrão e dos betumes indicam a existência de bandas na região de hidrocarbonetos aromáticos (3050 cm^{-1} , $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1}), alifáticos (2950 cm^{-1}) e de uma forte absorção em torno de 3400 cm^{-1} indicando a presença de grupos hidroxilas.

As figuras 18 e 19, os espectros de Ressonância Nuclear Magnética de Próton das mesmas amostras que também mostram o limite destas análise para este carvão.

Nos espectros de RMN de ^1H observam-se praticamente o mesmo perfil para todas as amostras, acentuando-se a complexidade na região aromática.

Dos espectros de RMN de ^1H pode-se tirar praticamente as mesmas conclusões do Infravermelho (prótons alifáticos – 0,5 a 1,5 ppm e aromáticos – 7 a 8 ppm), constatando-se pois que estas técnicas, por si e tais como foram utilizadas, são insuficientes em informações sobre as substâncias químicas presentes no alcatrão e nos betumes, conforme já era esperado.

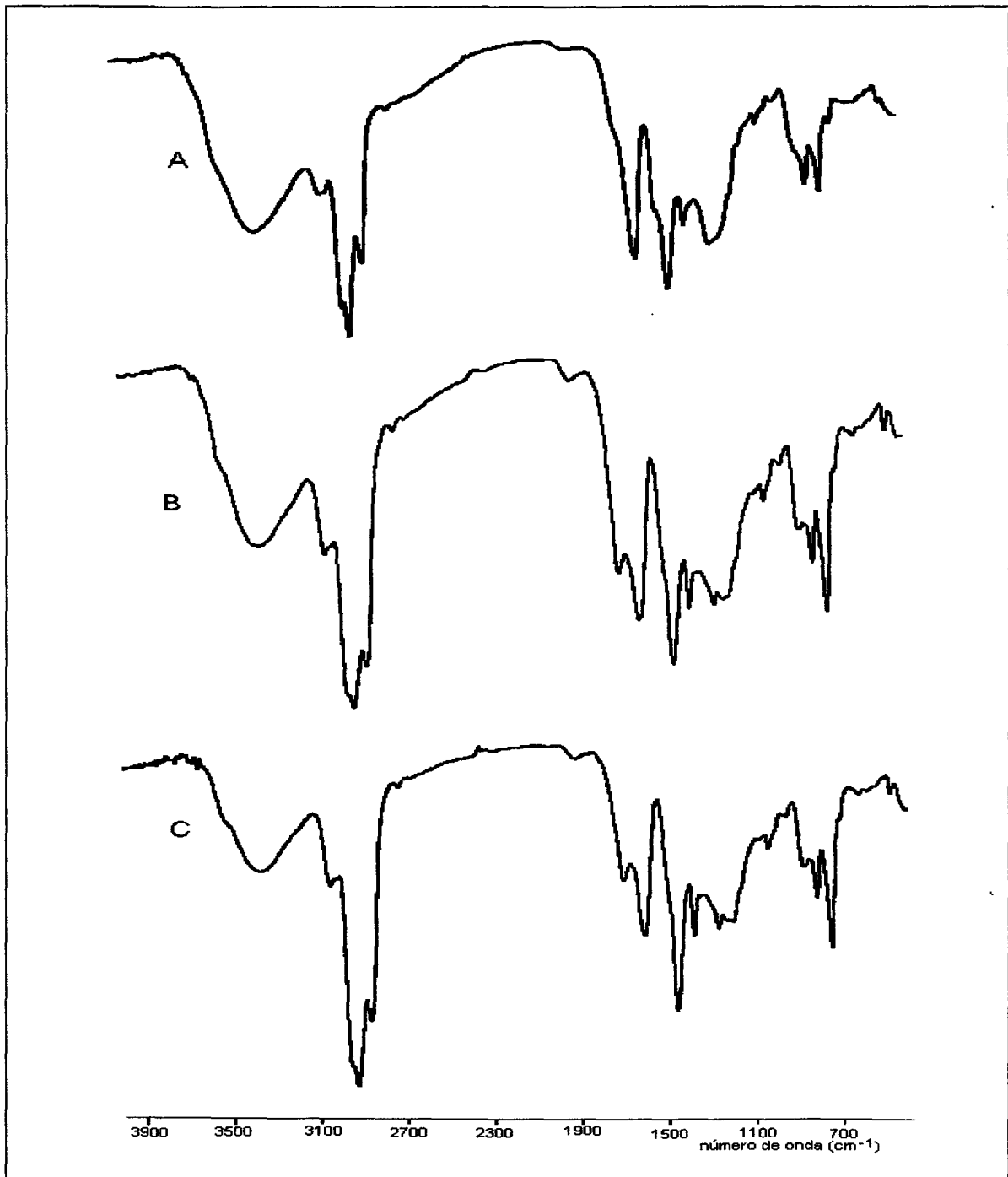


FIGURA 16: Espectros no Infravermelho para as amostras de alcatrão(A), betume de Soxhlet obtido com diclorometano(B) e betume obtido de ultrassom com diclorometano(C).

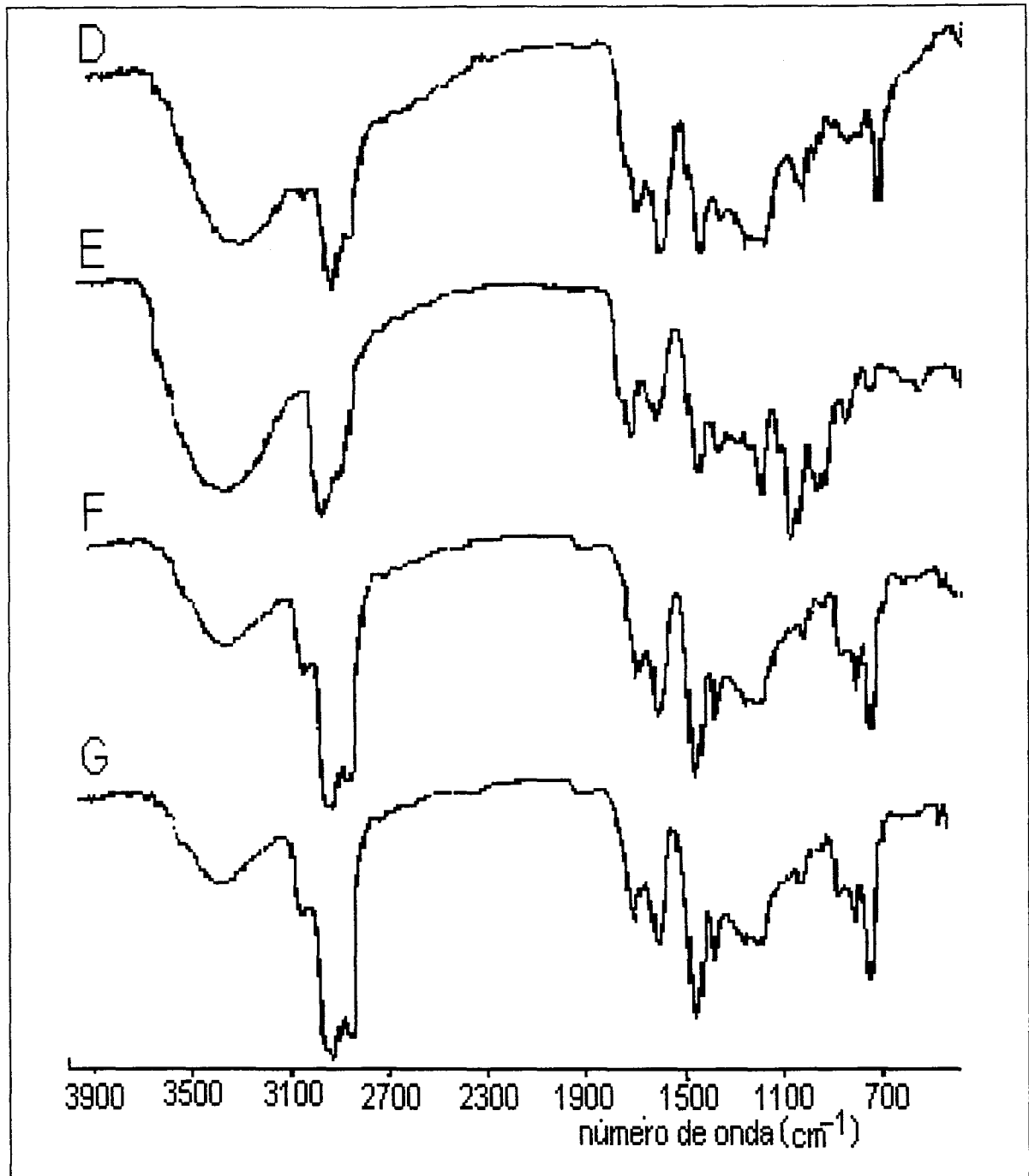


FIGURA 17: Espectros no Infravermelho para as amostras de betume de Soxhlet com tolueno (D) e com Tetraidrofurano (E), e betume de ultra-som com tolueno (F) e tetraidrofurano (G).

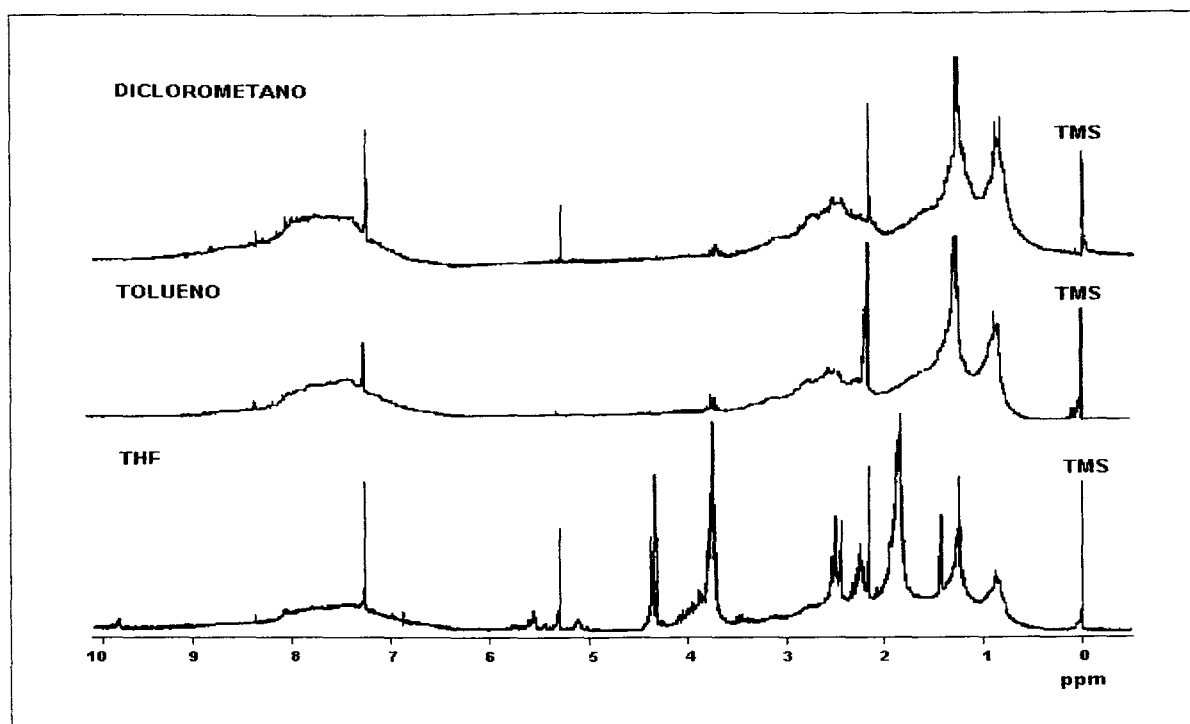


FIGURA 18: Espectros de Ressonância Nuclear Magnética Protônica para as amostras de betumes de Soxhlet

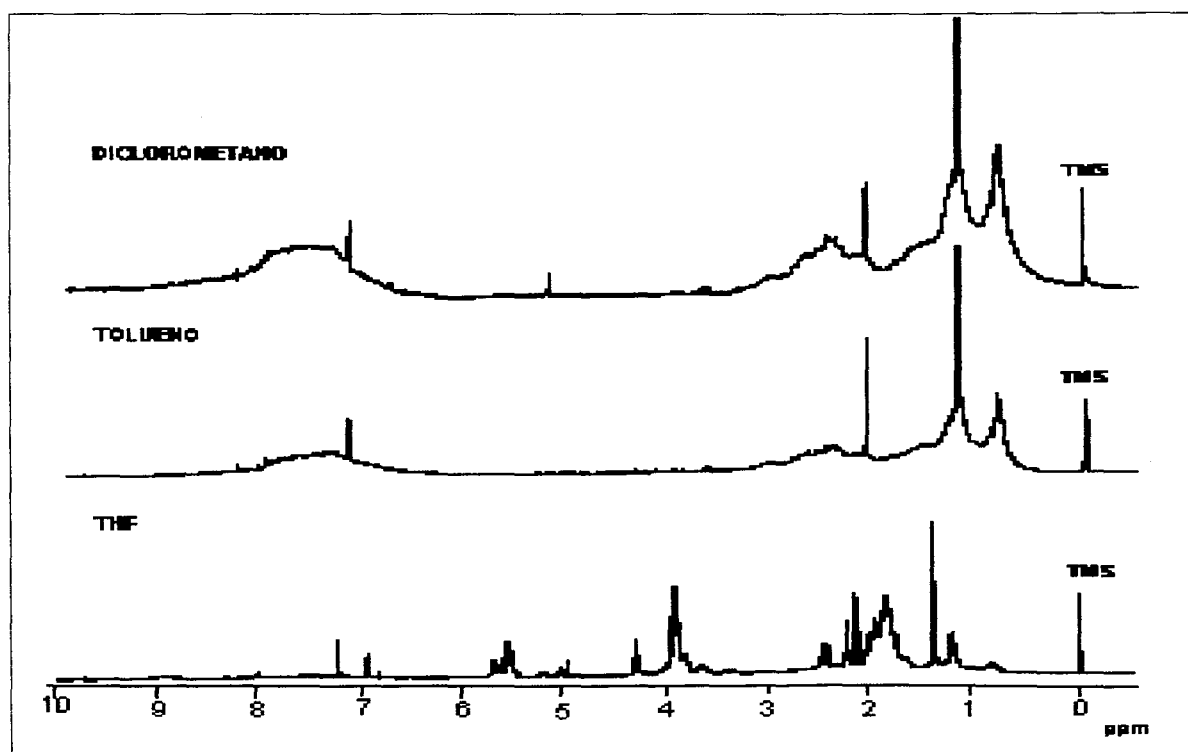


FIGURA 19: Espectros de Ressonância Nuclear Magnética Protônica para as amostras de betumes de ultra-som.

3. ANÁLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESULTANTES DAS EXTRAÇÕES

Na Tabela XV são apresentados os dados da análise elementar do carvão residual, após a extração.

TABELA XV: Análise elementar dos resíduos sólidos e do carvão original usado(*).

Amostra	Solvente	% C	% H	% N	(O + S)**	C/H***
Carvão original	-----	78,1	5,1	1,5	15,3	1,28
Sólidos Soxhlet	Diclorometano	68,3	4,9	1,4	25,4	1,16
	Tolueno	72,5	5,4	1,5	20,6	1,12
	THF	81,6	5,4	1,2	11,8	1,26
Sólidos Ultra-som	Diclorometano	72,8	4,9	1,3	21,0	1,24
	Tolueno	72,0	5,2	1,3	21,5	1,16
	THF	80,3	5,6	1,4	12,7	1,19

(*) base daf [livre de umidade e cinzas]; (**) por diferença; (***) razão atômica entre carbono e hidrogênio

Como pode ser observado, os resíduos sólidos dos dois procedimentos (extração com Soxhlet e com ultra-som) apresentaram características muito semelhantes no que diz respeito à sua composição elementar, indicando que os procedimentos extraem materiais semelhantes. As diferenças aparecem de forma mais significativa na comparação entre os betumes obtidos por diferentes solventes. Observa-se que o tetraidrofurano extrai mais compostos polares, pois obteve-se um resíduo sólido com menor teor de oxigênio e enxofre que os demais.

Tanto diclorometano como com tolueno forneceram um resíduo mais pobre em carbono que o carvão original, indicando a extração mais seletiva para hidrocarbonetos.

4. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO

4.1. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da metodologia e para os cálculos de recuperação usou-se uma mistura de padrões a 500 ppm, cujo perfil cromatográfico está apresentado na Figura 20 e os referidos tempos de retenção estão na Tabela XVI.

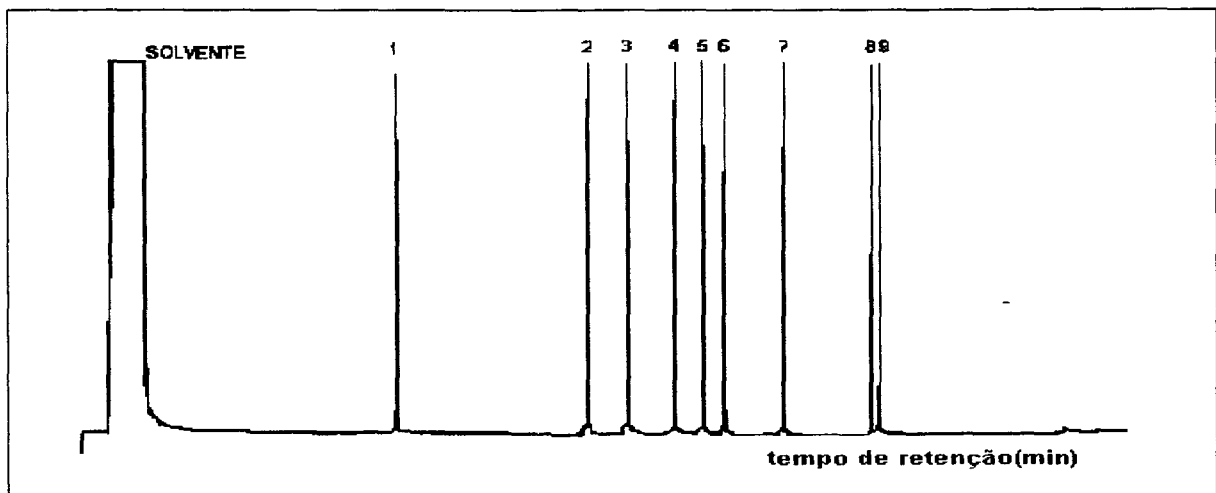


FIGURA 20: Cromatograma da mistura de padrões cujos picos estão identificados na Tabela XVI.

A Tabela XVII apresenta os resultados da análise por cromatografia gasosa das cinco frações das soluções padrões, onde se observa que as frações F1'e F2', na condição 2, não apresentam nenhum dos HPAs da mistura padrão escolhida, indicando ser esta a melhor condição para o fracionamento cromatográfico proposto Estes mesmos resultados podem ser melhor avaliados através da Figura 21, que mostra os cromatogramas das cinco frações obtidas na condição 2.

TABELA XVI: Relação dos HPAs usados na solução padrão e seus respectivos tempos de retenção.

Pico	P.M.	Fórmula	T _R (min)	Nome
1	166	C ₁₃ H ₁₀	10,76	fluoreno
2	192	C ₁₅ H ₁₂	17,39	1-metil-fenantreno
3	206	C ₁₆ H ₁₄	18,82	2-fenil-naftaleno
4	202	C ₁₆ H ₁₀	20,54	fluoranteno
5	202	C ₁₆ H ₁₀	21,48	pireno
6	230	C ₁₈ H ₁₄	22,24	m-terfenil
7	216	C ₁₇ H ₁₂	24,26	3-metil-pireno
8	228	C ₁₈ H ₂₂	27,37	2,3-benzofenantreno
9	228	C ₁₈ H ₂₂	27,52	criseno

TABELA XVII: Definição dos eluentes usados no desenvolvimento da metodologia.

Condição	Frações				
	F1	F1'	F2	F2'	F3
1	–	–	+	+	+
2	–	+	+	–	–
3	+	+	+	–	–

(–) ausência dos padrões aromáticos (+) presença dos padrões aromáticos

Conforme o descrito na parte experimental, a fração F1' não deveria apresentar HPAs, pois significaria que a quantidade de hexano usada, além de extrair os hidrocarbonetos saturados, começaria a dispersar os hidrocarbonetos poliaromáticos. Por outro lado, a fração F2' também não deveria conter os HPAs, pois isto significaria que a quantidade de eluente usado na fração F2 estaria sendo insuficiente para a completa retirada destes compostos da coluna cromatográfica.

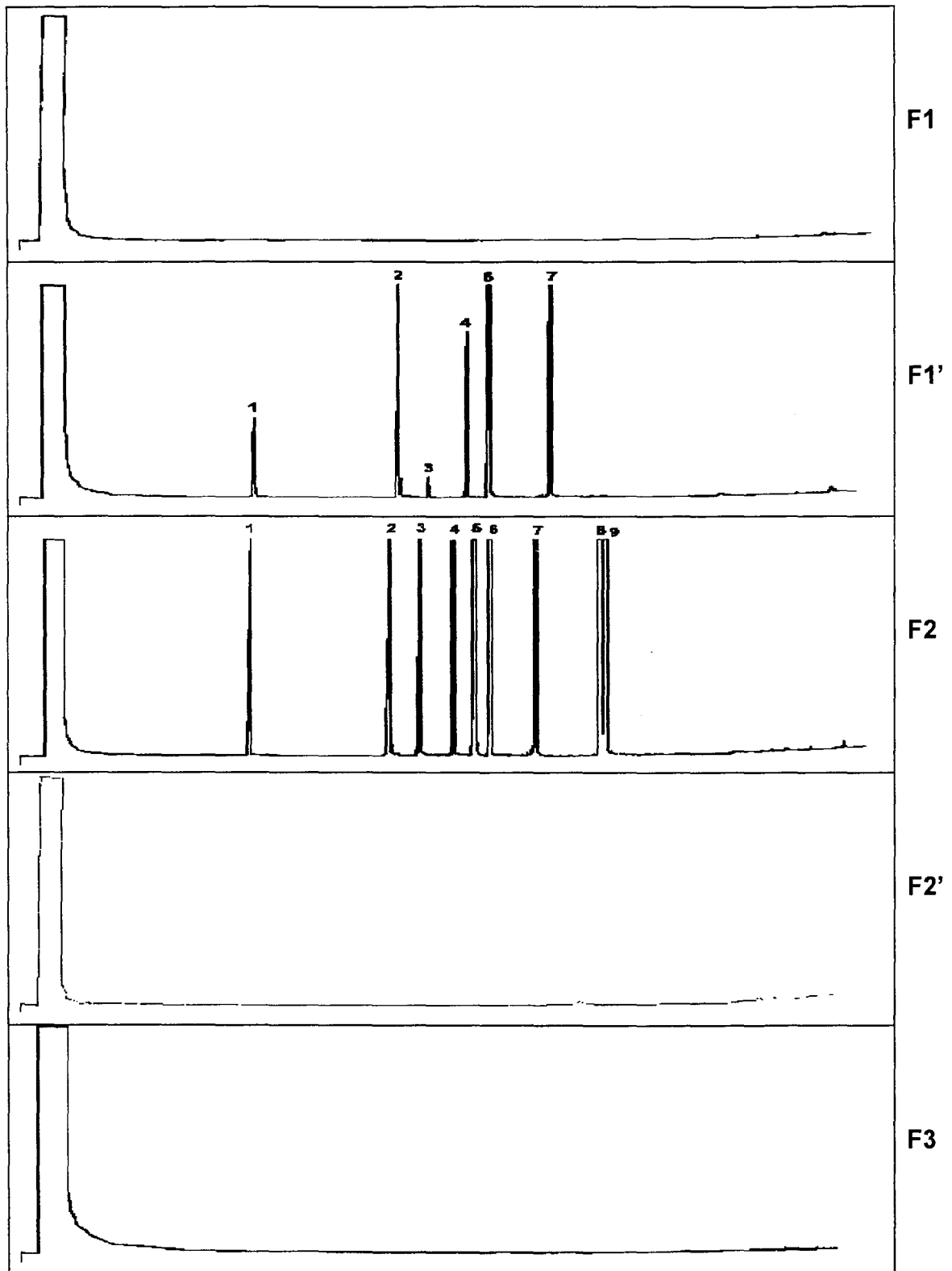


FIGURA 21: Cromatogramas das frações obtidas na condição 2, conforme Tabela XVII.

Desta forma, a partir da condição 2 (Tabela VII), pode-se concluir que 20 mL de hexano na fração F1 e 20 mL de hexano/benzeno (1:1) na fração F2, foram suficientes para separar completamente os hidrocarbonetos saturados e poliaromáticos nas condições cromatográficas deste método.

O fato de que a fração F3, também na condição 2, não apresentou HPAs significa que todos os HPAs foram extraídos nas frações anteriores, não ocorrendo retenção irreversível, pois o diclorometano é um solvente com maior poder mais forte eluotrópico que o hexano e o benzeno.

4.2. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA AOS PADRÕES

A Tabela XVIII apresenta as razões de área para cada componente da mistura padrão, antes de ser eluída na coluna de sílica (**padrão de referência**) e após eluição na referida coluna (**eluído**), em relação ao padrão interno (**antraceno**). Cada valor representa a média de pelo menos três análises cromatográficas, cujos desvios padrões absolutos (σ) estão apresentados na mesma Tabela.

A quinta coluna da Tabela XVIII apresenta o percentual de recuperação do procedimento cromatográfico proposto, para cada HPA analisado, em relação à mistura padrão original. Estes dados podem ser melhor visualizados através do gráfico apresentado na Figura 22.

TABELA XVIII: Recuperação dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos.

Pico	Pad.Ref.	σ^*	Eluído	σ^*	% Recuperação
1	0,48	0,12	0,44	0,06	91,67
2	0,54	0,07	0,54	0,02	100,00
3	0,51	0,07	0,54	0,03	98,04
4	0,62	0,06	0,55	0,05	88,71
5	0,65	0,07	0,60	0,05	92,31
6	0,64	0,06	0,53	0,06	82,81
7	0,65	0,06	0,49	0,06	75,38
8	0,53	0,10	0,48	0,07	90,57
9	0,61	0,11	0,50	0,09	81,97

(* desvio padrão absoluto: Pad. Ref. = padrão de referência)

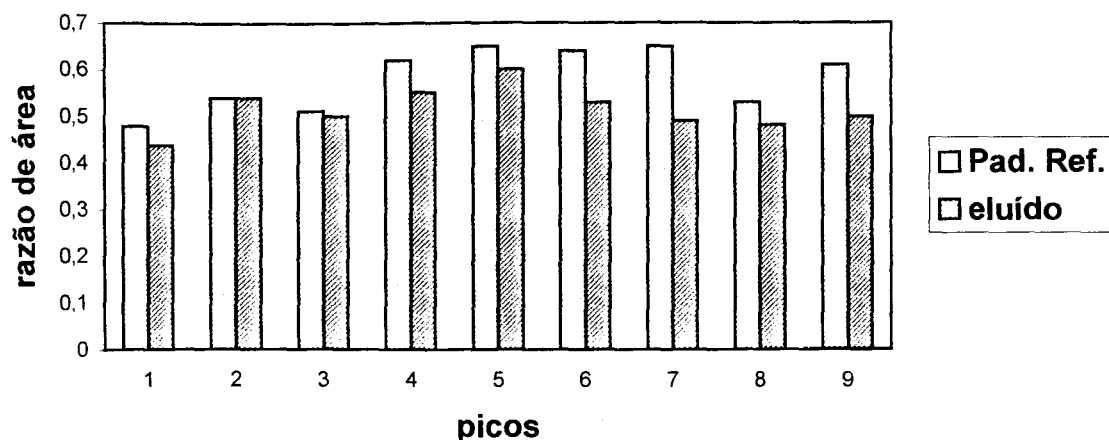


FIGURA 22: Recuperação de HPAs usando cromatografia líquida preparativa em sílica.

A análise destes dados indica que o procedimento proposto para o isolamento dos HPAs apresentou bom desempenho geral, pois não ocorre superposição de frações (as frações 1 e 3 não apresentaram HPAs) e teve um percentual médio de recuperação considerado satisfatório para processos cromatográficos em escala preparativa.

4.3. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA ÀS AMOSTRAS

Os betumes e o alcatrão foram submetidos ao fracionamento por cromatografia líquida preparativa usando o método proposto neste trabalho, os rendimentos obtidos para cada fração se encontram na Tabela XIX.

TABELA XIX: Distribuição em massa para o fracionamento cromatográfico do alcatrão e betumes

Amostras	Solvente	% F1 [#]	% F2 [#]	$\Sigma(F1+F2)\%$	Fração Res*.
Alcatrão		2,95	14,30	17,25	82,75
	DCM	5,49	31,90	37,39	62,61
Betume Soxhlet	Tolueno	8,69	38,35	47,04	52,96
	THF	1,85	5,24	7,09	92,91
	DCM	10,65	35,15	45,80	54,2
Betume Ultra-som	Tolueno	14,41	39,32	53,73	46,27
	THF	0,78	4,05	4,83	95,17

[#] média de três determinações; * matéria orgânica residual; F1 = hidrocarbonetos saturados; F2 = hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A Figura 23 apresenta um gráfico comparativo para a distribuição em massa para o fracionamento de cada amostra estudada. Na Figura 23(A) tem-se a distribuição em massa para a extração com ultra-som, na Figura 23(B) para a extração com Soxhlet e na Figura 23(C) uma comparação entre as melhores condições para Soxhlet, ultra-som e alcatrão.

O baixo percentual de rendimento do THF (calculado sobre a quantidade de amostra adicionada na coluna) indica a presença de material altamente polar, o qual fica retido na coluna não sendo retirado com solventes de baixa polaridade como hexano e benzeno.

A Figura 23 permite concluir que o tolueno foi o solvente mais seletivo para hidrocarbonetos saturados e aromáticos, em ambos os processos (Soxhlet e ultra-som), provavelmente como consequência da afinidade entre estes compostos e o solvente.

O processo ultrassônico apresentou menor percentual de perda por retenção irreversível, significando que extraiu compostos menos complexos e de menor peso molecular, provavelmente devido as ondas ultrassônicas que provocaram o rompimento de ligações fracas e a consequente redução no tamanho das moléculas extraídas.

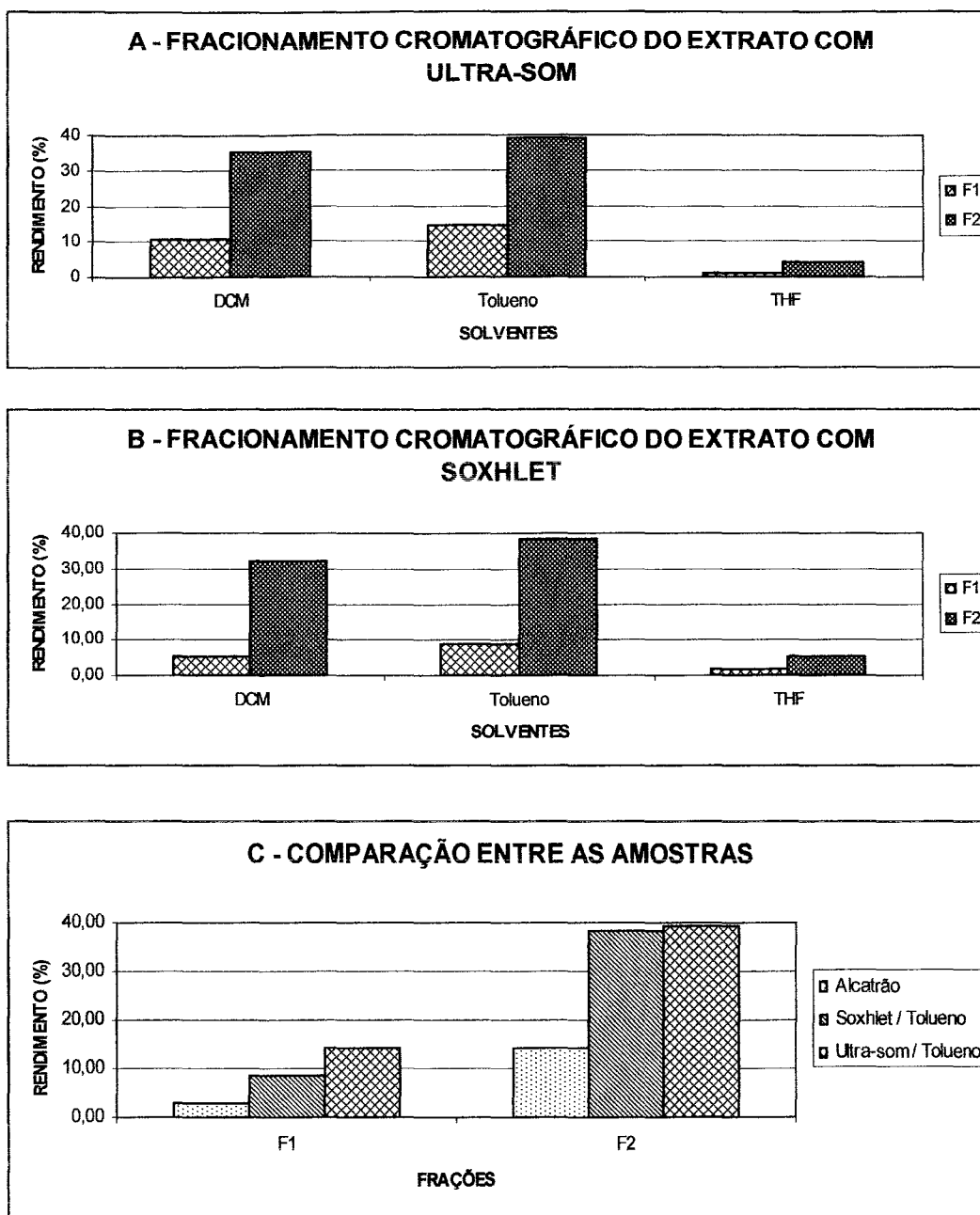


FIGURA 23: Distribuição em massa para o fracionamento cromatográfico do alcatrão e dos betumes.

Estes resultados indicam que o processo por ultra-som pode ser usado, com vantagens, como alternativa geoquímica, cujo interesse maior está na extração de hidrocarbonetos aromáticos, na análise ao processo clássico de extração com Soxhlet.

O Alcatrão apresentou o menor teor de hidrocarbonetos saturados, indicando que, no processo térmico ocorreram rearranjos entre as moléculas extraídas e conseqüente aromatização do extrato final.

A natureza química e física dos solventes empregados não somente afeta a extração em termos de eficiência (rendimento em massa) mas também as próprias características químicas do extrato.

4.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS OBTIDAS NOS EXTRATOS

As frações F1 e F2 dos extratos e do alcatrão foram analisadas utilizando Cromatografia Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS) segundo as condições descritas na parte experimental no item 3.5.

4.4.1. FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS

Os hidrocarbonetos saturados correspondentes à fração F1 das amostras foram identificados através de injeção de mistura de padrões de hidrocarbonetos, tempo de retenção e/ ou comparação com espectros de massa existentes na literatura. Os hidrocarbonetos saturados identificados estão assinalados no cromatograma com a letra C seguida de um índice que indica o número total de carbonos na molécula.

A Figura 24 apresenta os cromatogramas do íon total para as frações F1 do alcatrão (A), e do extrato com DCM do processo extrativo com Soxhlet (B). As condições cromatográficas usadas estão descritas na própria figura.

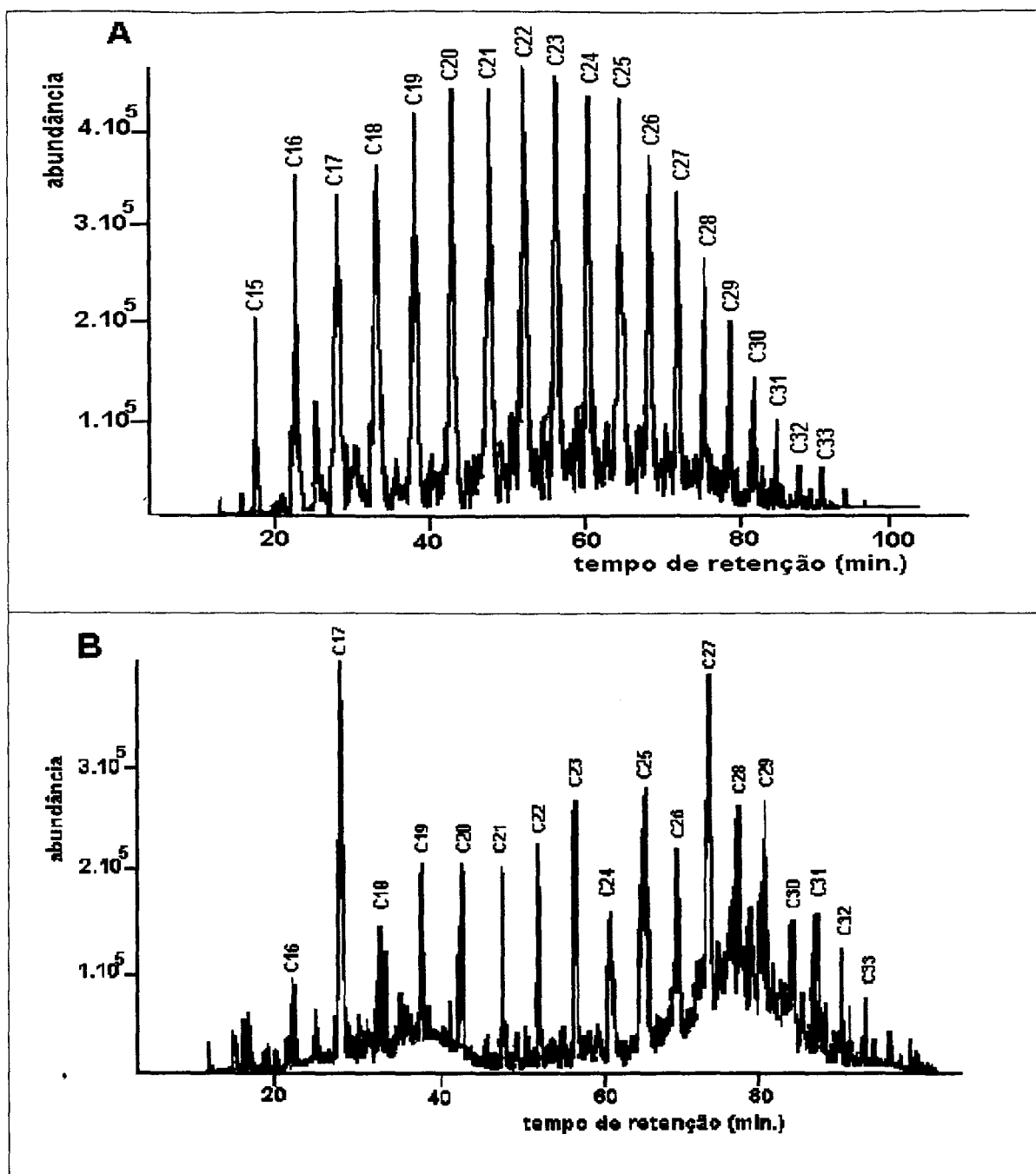


FIGURA 24: Cromatogramas do Íon Total das frações F1 do alcatrão (A), e do extrato com DCM do processo extrativo com Soxhlet (B).
 Condições: coluna HP-1, (30 m X 0,32 mm X 0,2 µm); injeção splitless; 100 °C - 2 °C/min - 300 °C (45 min).

A Figura 25 apresenta os Cromatogramas do Íon Total para as frações F1 dos extratos com DCM (A), tolueno (B) e THF (C) obtidos pelo processo de ultra-som. As condições usadas estão apresentadas na própria figura.

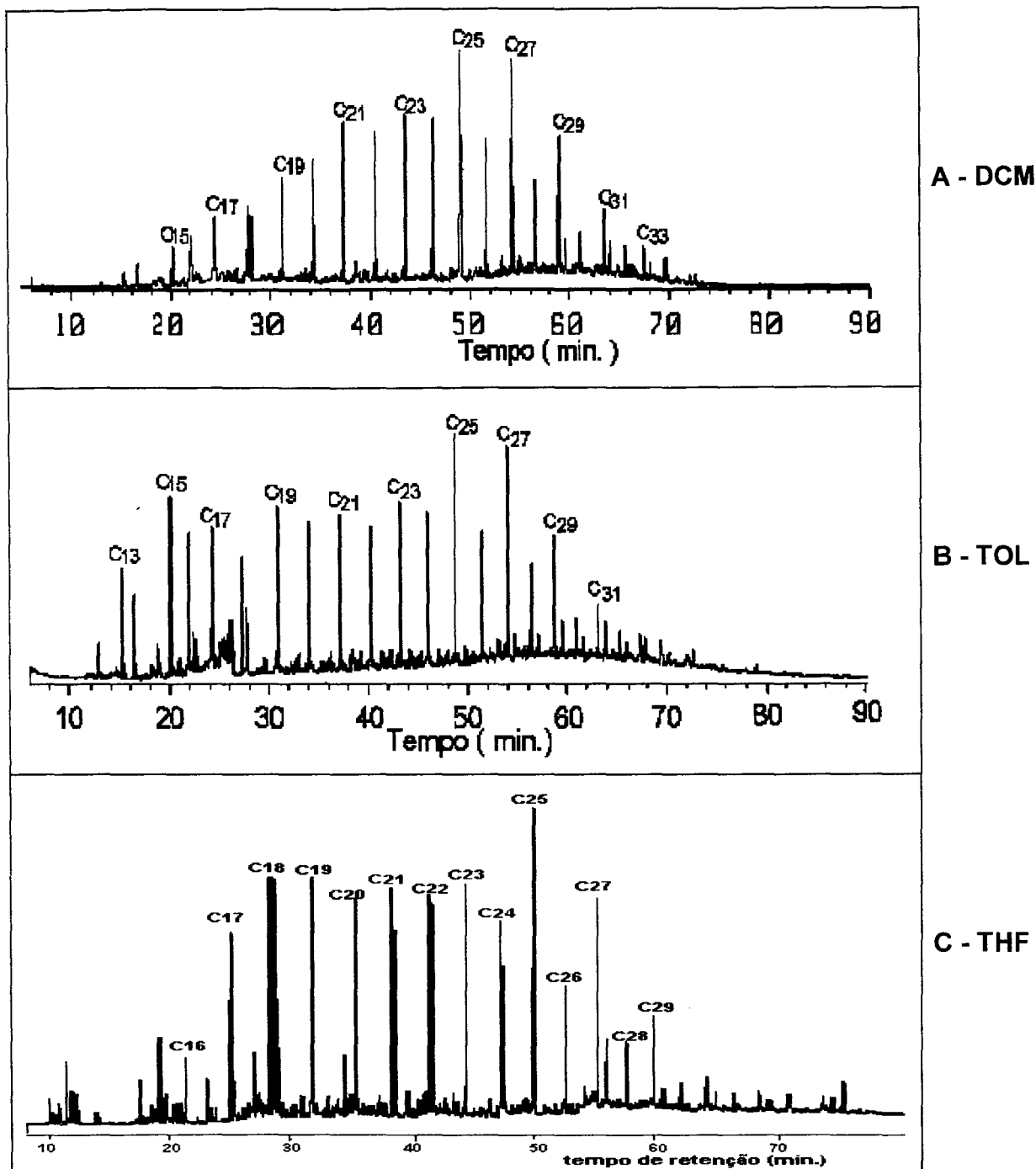


FIGURA 25: Cromatogramas do Ion Total das frações de hidrocarbonetos saturados para os betumes obtidos por ultra-som usando DCM (A), tolueno (B) e THF (C) como solventes extratores.

Condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless; 100 $^{\circ}$ C - 3 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (45 min).

Conforme pode-se observar pela análise destas figuras, os perfis dos hidrocarbonetos saturados obtidos para os extratos são muito semelhantes e estão distribuídos numa faixa de C15 a C33. Há uma predominância dos

homólogos ímpares sobre os homólogos pares com máximos em C25 e C27, indicando a imaturidade do carvão estudado, confirmando dados da literatura sobre o carvão gaúcho⁹⁷.

O fato de apresentar um perfil com máximos em hidrocarbonetos com número ímpar de carbonos também pode ser considerado como uma forma de uso do ultra-som alternativamente ao Soxhlet, para análises geoquímicas. Esta observação é importante quando se considera a comparação das duas técnicas em relação ao tempo total de análise.

O alcatrão de carvão apresentou um perfil um pouco diferente, em função do processo térmico a que o carvão foi submetido, indicando uma distribuição aproximadamente “gaussiana” para os hidrocarbonetos, com máximo no hidrocarboneto saturado linear com 22 átomos de carbono

4.4.2. FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS

As frações F2 apresentaram uma grande variedade de isômeros, o que impossibilitou a completa identificação desses compostos pelo modo SCAN portanto, os cromatogramas destas frações foram também obtidos pelo modo SIM, após selecionar adequadamente os íons correspondentes a cada HPA.

A Figura 26 apresenta o Cromatograma do Íon Total e o Cromatograma pelo Monitoramento Seletivo dos Íons para a fração F2 do extrato em Soxhlet usando diclorometano. Na Figura 27, tem-se os mesmos cromatogramas para o extrato obtido por ultra-som com diclorometano e na Figura 28, para o alcatrão de carvão.

As condições cromatográficas e a relação de íons monitorados são apresentadas nas próprias figuras. Os picos assinalados foram tentativamente identificados usando a biblioteca de espectros (NBS-Library) do espectrômetro de massas, e estão apresentados na Tabela XX, com os respectivos tempos de retenção e fórmula molecular proposta.

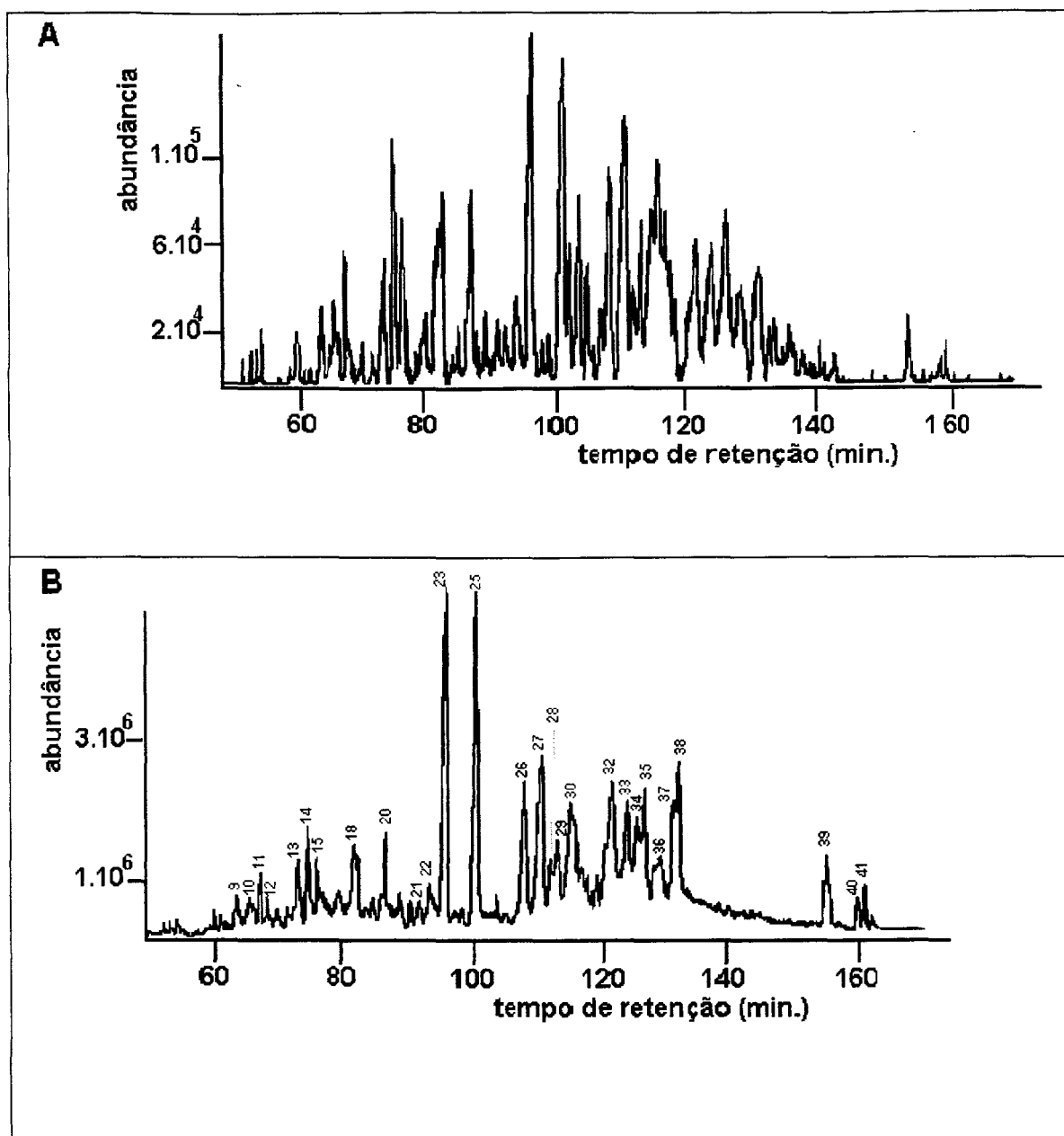


Figura 26: Cromatogramas do extrato com Soxhlet obtido com diclorometano. (A) Cromatograma do Íon Total e (B) Cromatograma pelo Monitoramento Seletivo dos Íons. condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless, 120 °C - 1 °C/min - 300 °C (60 min); íons monitorados (m/z): 166, 170, 178, 180, 182, 192, 194, 196, 202, 204, 206, 216, 228, 230, 228, 252

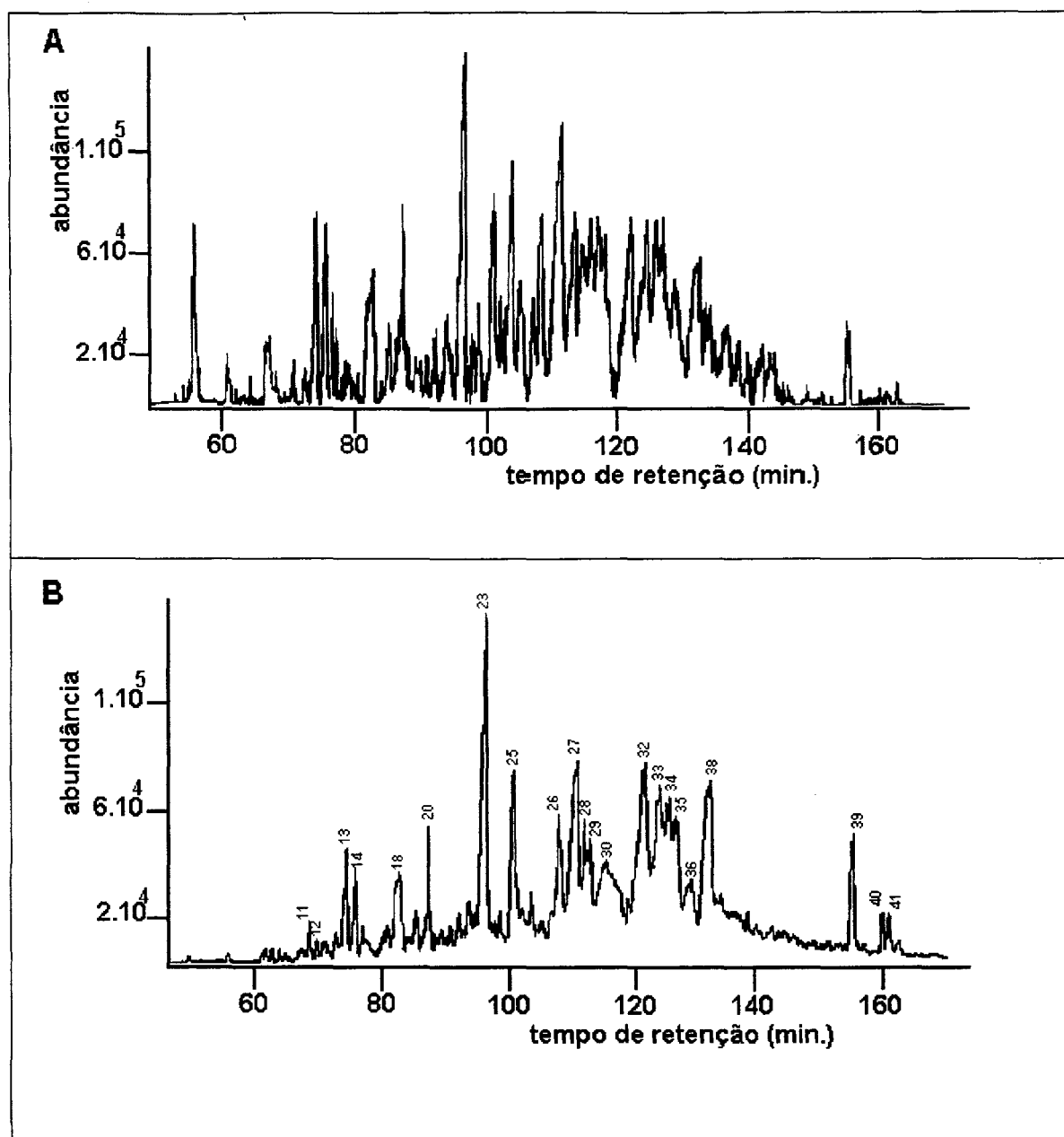


Figura 27: Cromatogramas do extrato ultrassônico obtido com diclorometano. (A) Cromatograma do Íon Total e (B) Cromatograma pelo Monitoramento Seletivo dos Íons. condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless, 120 $^{\circ}$ C - 1 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (60 min); íons monitorados (m/z): 166, 170, 178, 180, 182, 192, 194, 196, 202, 204, 206, 216, 228, 230, 228, 252

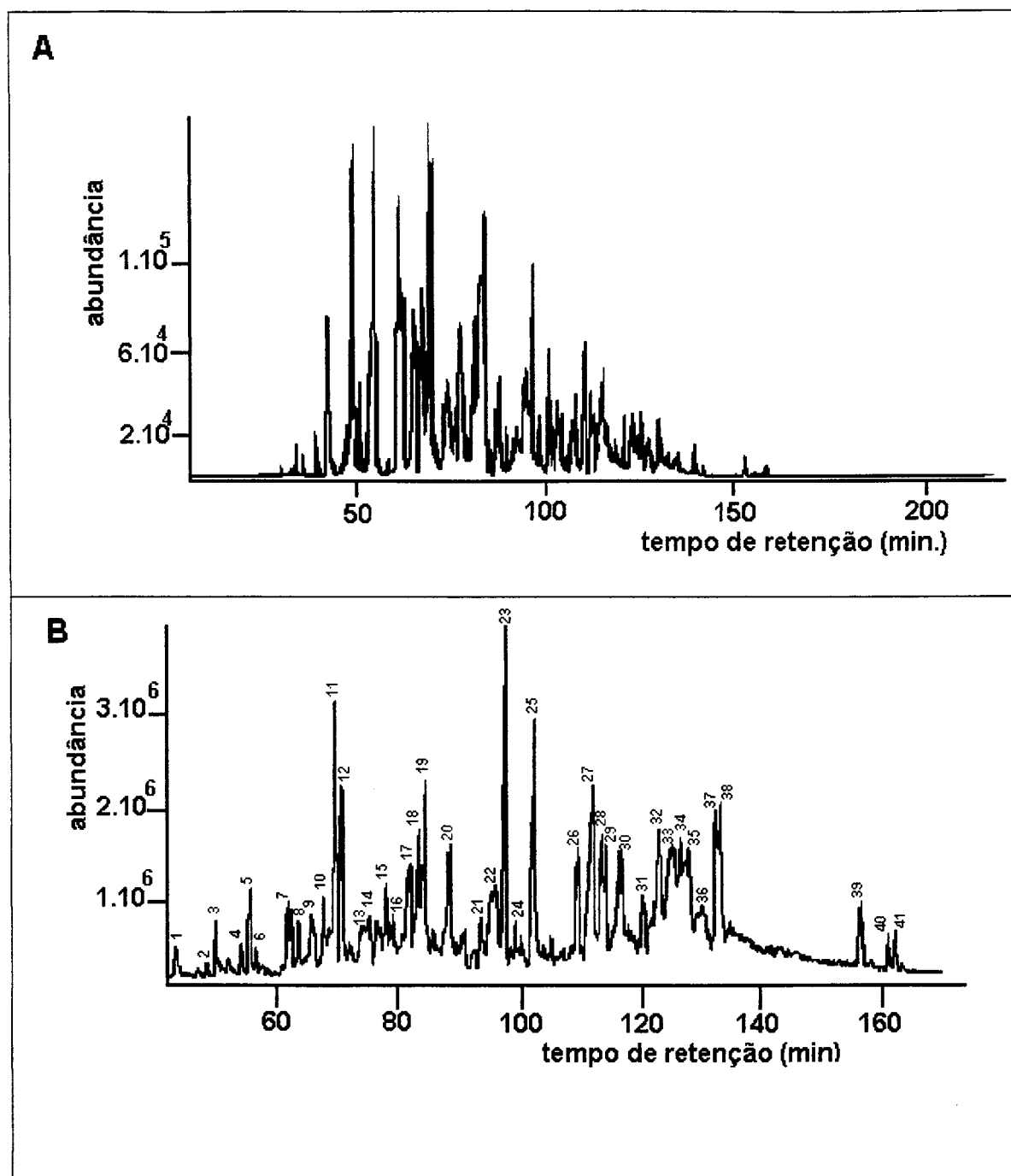


Figura 28: Cromatogramas do alcatrão. (A) Cromatograma do Íon Total e (B) Cromatograma pelo Monitoramento Seletivo dos Íons. condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless, 120 $^{\circ}$ C - 1 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (60 min); íons monitorados (m/z): 166, 170, 178, 180, 182, 192, 194, 196, 202, 204, 206, 216, 228, 230, 228, 252

TABELA XX: Identificação dos picos assinalados nas Figuras 26, 27 e 28.

Pico	T _R alcatrão	T _R ultrasom	T _R soxhlet	PM	Fórmula Química	Composto
1	42,3	---	---	168	C ₁₃ H ₁₂	Metil-bifenila
2	47,4	---	---	170	C ₁₃ H ₁₄	C3-naftaleno
3	48,8	---	---	166	C ₁₃ H ₁₀	Fluoreno
4	52,9	---	---	182	C ₁₄ H ₁₄	C2-bifenila
5	54,4	---	---	182	C ₁₄ H ₁₄	C2-bifenila
6	55,2	---	---	182	C ₁₄ H ₁₄	C2-bifenila
7	60,7	---	---	180	C ₁₄ H ₁₂	C1-fluoreno
8	62,4	---	---	180	C ₁₄ H ₁₂	C1-fluoreno
9	64,6	---	64,6	196	C ₁₅ H ₁₆	C3-bifenila
10	66,7	---	66,6	196	C ₁₅ H ₁₆	C3-bifenila
11	68,6	68,4	68,4	178	C ₁₄ H ₁₀	Fenantreno
12	69,7	69,6	69,7	178	C ₁₄ H ₁₀	Antraceno
13	73,4	74,3	74,2	194	C ₁₅ H ₁₄	C2-fluoreno
14	74,2	75,8	75,4	210	C ₁₆ H ₁₈	C4-bifenila
15	77,1	---	77,1	210	C ₁₆ H ₁₈	C4-bifenila
16	78,0	---	---	210	C ₁₆ H ₁₈	C4-bifenila
17	81,1	---	---	192	C ₁₅ H ₁₂	C1-fenantreno
18	82,3	82,4	82,8	192	C ₁₅ H ₁₂	C1-fenantreno
19	83,5	---	---	192	C ₁₅ H ₁₂	C1-fenantreno
20	87,6	87,5	87,6	204	C ₁₆ H ₁₂	Fenil-naftaleno
21	92,6	---	92,6	206	C ₁₆ H ₁₄	C2-fenantreno
22	95,2	---	94,6	206	C ₁₆ H ₁₄	C2-fenantreno
23	96,9	96,8	97,2	202	C ₁₆ H ₁₀	Fluoranteno
24	98,5	---	---	202	C ₁₆ H ₁₀	Isômero do pireno
25	101,6	101,5	101,8	202	C ₁₆ H ₁₀	Pireno
26	108,6	108,6	108,9	216	C ₁₇ H ₁₂	C1-pireno
27	111,2	111,5	111,5	216	C ₁₇ H ₁₂	C1-pireno
28	112,7	112,7	112,8	216	C ₁₇ H ₁₂	C1-pireno
29	113,5	113,6	113,8	216	C ₁₇ H ₁₂	C1-pireno
30	116,3	116,3	116,5	216	C ₁₇ H ₁₂	C1-pireno
31	119,5	---	---	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
32	122,1	122,3	122,4	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
33	124,6	124,8	122,9	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
34	125,7	126,1	126,2	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
35	126,8	127,6	127,5	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
36	129,3	129,8	129,7	230	C ₁₈ H ₁₄	C2-pireno
37	131,6	---	131,8	228	C ₁₈ H ₁₂	Benzo[a]pireno
38	132,2	132,5	132,7	228	C ₁₈ H ₁₂	Criseno
39	155,3	155,6	155,4	252	C ₂₀ H ₁₂	Benzo[b]fluoranteno
40	160,2	160,3	160,2	252	C ₂₀ H ₁₂	Benzi[k]fluoranteno
41	161,1	161,6	161,5	252	C ₂₀ H ₁₂	Benzo[a]pireno

A ausência dos HPAs mais voláteis nos extratos em Soxhlet e em ultra-som (picos de 1 a 8) pode ser creditada a perdas no processo de evaporação do solvente após a extração dos betumes.

As Figura 29 e 30 apresentam os cromatogramas pelo monitoramento seletivo dos íons para a mistura padrão dos 16 HPAs indicados pela USA-EPA e para a fração F2 dos três extratos ultrassônicos (usando diclorometano, tetraidrofurano e tolueno) respectivamente, cuja identificação é apresentada na Tabela XXI.

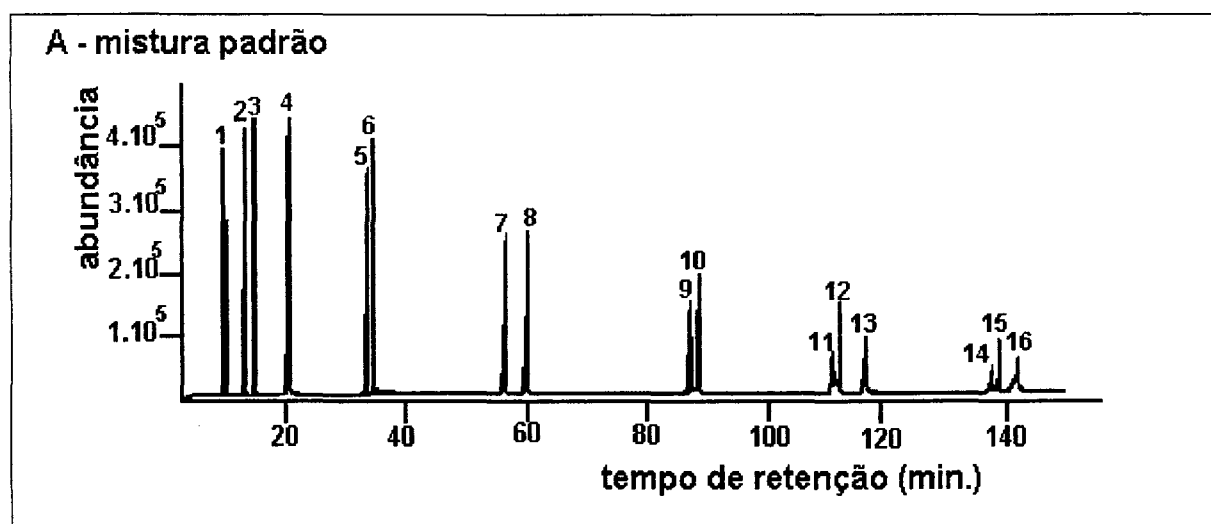


FIGURA 29: Cromatogramas do monitoramento seletivo dos íons da mistura padrão de 16 HPAs. Condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless, 120 $^{\circ}$ C - 1 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (60 min); íons monitorados (m/z): 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278.

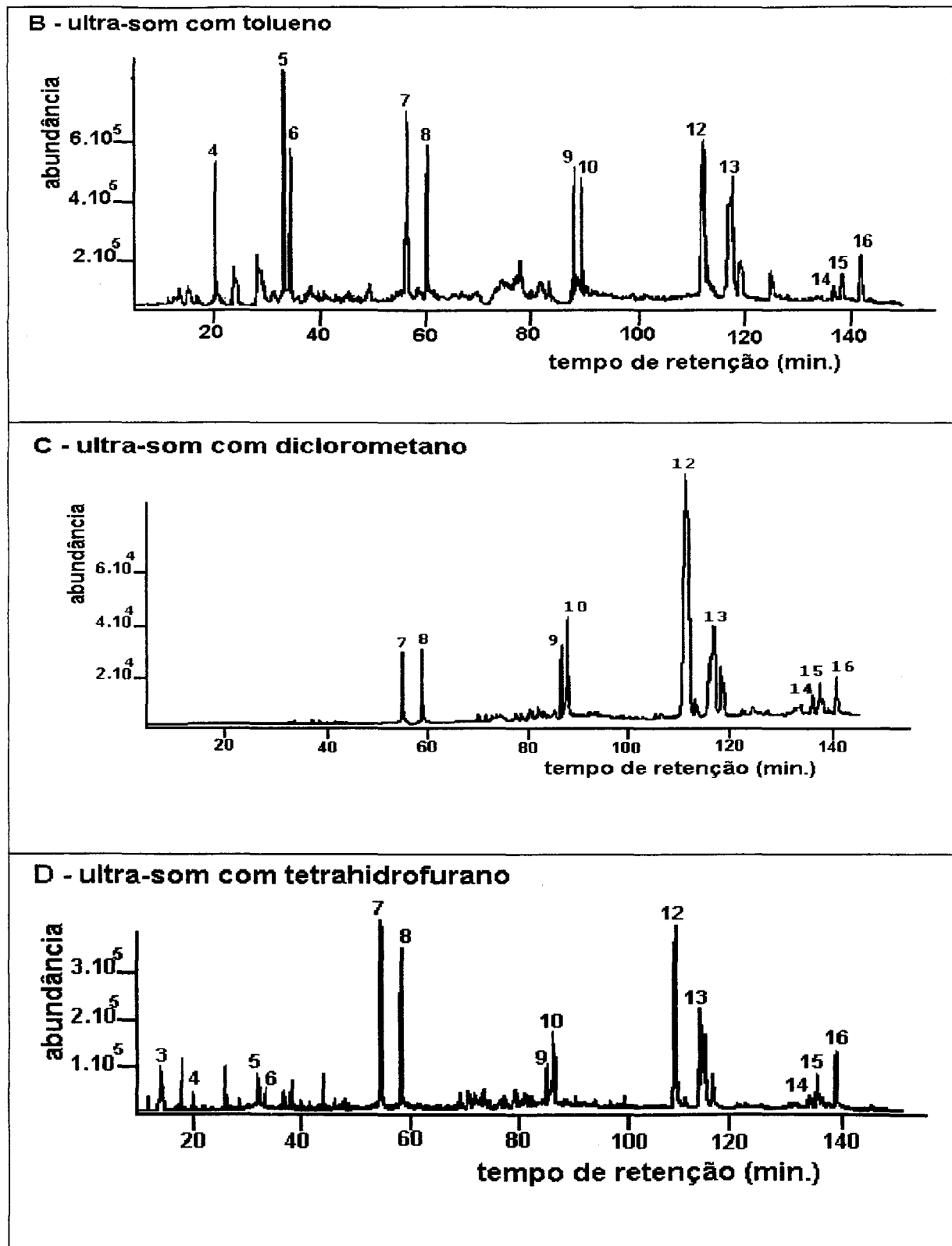


FIGURA 30: Cromatogramas do monitoramento seletivo dos íons dos extratos obtidos por ultra-som. Condições: coluna HP-1, (50 m X 0,25 mm X 0,2 μ m); injeção splitless, 120 $^{\circ}$ C - 1 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (60 min); íons monitorados (m/z): 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278).

TABELA XXI: Identificação dos picos assinalados na Figura 29

Pico	PM	Composto	Pico	PM	Composto
1	128	naftaleno	9	228	benzo(a)antraceno
2	152	acenaftileno	10	228	criseno
3	154	acenafteno	11	252	benzo(b)fluoranteno
4	166	fluoreno	12	252	benzo(k)fluoranteno
5	178	fenantreno	13	252	benzo(a)pireno
6	178	antraceno	14	278	dibenzo(a,h)antraceno
7	202	fluoranteno	15	276	benzo(g,h,i)perileno
8	202	pireno	16	276	indeno(1,2,3-c,d)pireno

A análise das Figuras 29 e 30 e das Tabelas 20 e 21 indicaram a presença de 41 hidrocarbonetos poliaromáticos, 13 dos quais incluídos entre os 16 HPAs listados pela US-EPA, indicando um grande potencial mutagênico e carcinogênico do alcatrão e dos betumes.

VI – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho permitiram que fossem elaboradas as seguintes conclusões:

1. Sobre os métodos de extração da matéria orgânica: ultra-som X

Soxhlet:

- Os dois procedimentos de extração apresentaram rendimentos semelhantes;
- O procedimento usando ultra-som apresentou a vantagem do menor tempo de extração.

2. Sobre os solventes extratores:

- O maior rendimento em massa do extrato foi obtido usando THF como solvente extrator, em ambas as técnicas;
- O tolueno apresentou maior seletividade para a extração de hidrocarbonetos, sendo que o respectivo extrato apresentou as menores quantidades de compostos polares;

3. Sobre a metodologia cromatográfica:

- O procedimento analítico apresentou-se bastante seletivo, não havendo superposição de frações;
- A recuperação obtida permite classificar o processo como quantitativo.

4. Sobre os resíduos sólidos das extrações:

- Os resíduos obtidos da extração por ultra-som e Soxhlet apresentaram composição elementar com características semelhantes, indicando

que os procedimentos extraem materiais similares;

- Os resíduos das extrações usando Diclorometano e Tolueno apresentaram-se mais pobres em carbono do que o carvão original, confirmando uma extração mais seletiva dos hidrocarbonetos neste processo;
- Os resíduos dos procedimentos com THF apresentaram menores teores de oxigênio e enxofre, provavelmente devido à extração seletiva destes compostos.

5. Sobre os compostos identificados:

- Os perfis de hidrocarbonetos saturados obtidos por ultra-som apresentam máximos em C₂₅ e C₂₇, confirmando a imaturidade do carvão estudado, e indicando similaridade com a extração em Soxhlet;
- A identificação, mesmo de forma tentativa, de cerca de 30 HPAs nos extratos e 41 HPAs no alcatrão indica um grande potencial mutagênico e carcinogênico nestes materiais;
- A identificação inequívoca de 13 dos 16 HPAs listados pela USA-EPA nos extratos obtidos por ultra-som confirma a presença de substâncias carcinogênicas e mutagênicas deste material;

VII – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados e conclusões deste trabalho e prevendo a continuidade destes estudos, pode-se propor os seguintes temas de estudo:

1. Determinação quantitativa de alguns dos HPAs identificados
2. Extensão do presente estudo a outras amostras de carvão
3. Uso da técnica de ultra-som com equipamento do tipo sonda
4. Uso de ultra-som com misturas de solvente na etapa de extração.

VIII –REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. I. Wender, Fuel, **64**, 1035, (1985).
2. E. B. Caramão, Tese de Doutorado, IFQSC-USP, 162p, (1991).
3. P. C. Gaglianome, Rev. Quím. Ind., **57(670)**, 9, (1989).
4. Relatório do Grupo de Trabalho Instituído pela portaria no 527, de 21 de maio de 1990.- Diretrizes para a Política do Carvão Mineral - Ministério da Infra-Estrutura, Secretaria Executiva - Brasília, (1990).
5. R. A. Durie, Fuel, **61**, 883, (1982).
6. E. B. Caramão, Dissertação de Mestrado, PPGEMM-UFRGS, 110p, (1979).
7. M. W. Haenel, Fuel, **71**, 1211, (1992).
8. M. L. Gorbaty, Fuel, **73 (12)**, 1819, (1994).
9. D. W. Van. Krevelen, Fuel, **61**, 786, (1982).
10. P. H. Given, A. Marzec, W. A. Barton, L. J. Lynch and B. C. Gerstein, Fuel, **65**, 155, (1986).
11. J. H. Shinn, Fuel, **63**, 1187, (1984).
12. F. Derbyshire, A. Marzec, H. Schulten, M. Wilson, A. Davis. Fuel, **68**, (1989).
13. B. M. Benjamin, E. C. Douglas and D. M. Canonico, Fuel, **63**, 888, (1984).
14. M. Stefanova, B. R. T. Simoneit, G. Stojanova, I. E. Nosyrev and M. Goranova, Fuel, **74(5)**, 768, (1995).
15. M. Nishioka, Fuel, **71**, 941, (1992).
16. M. A. Elliot, "Chemistry of Coal Utilization – Second Supplementary Volume, John Wiley & Sons, New, 374p, (1981).
17. F. M. Lanças, H. S. Karan and H. M. NcNair, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., **28(4)**, 1190, (1983).
18. M. Ricards and R. M. Campbell, LC-GC, **9(5)**, 358, (1987).
19. Y. Yurum(ed.) "New Trends in Coal Science" Kluwer Academic Publishers, 529p, (1988).
20. N. Berkowits, "An Introduction to Coal Technology", Academic Press, New York, 345p, (1979).
21. D. W. Can Krevelen, "COAL- Coal Science and Technology 3", Elsevier, Amsterdam, 514p, (1981).

22. G. J. Pitt and G. R. Millward (Eds.), "Coal and Modern Processing: An Introduction", Academic Press Inc., New York, pp183 - 204, (1979).
23. C. Karr Jr., "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Academic Press, New York, pp125 –160, 210 –217, 467 – 540, (1978).
24. G. A. Gunk and J. J. Richard, Anal. Chem., **58**, 962, (1986).
25. H. H. Hill Jr., K. W. Chan and F. W. Karasek, J. Chromatogr., **131**, 245, (1977).
26. R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja and L. Dubois, Anal. Chem., **45(6)**, 908, (1973).
27. A. Bjorseth, Anal. Chim. Acta, **94**, 21, (1977).
28. C. S. Woo, A. P. D'Silva and V. A. Fassel, Anal. Chem., **52**, 159, (1980).
29. B. A. Tomkins, and W. H. Griest, J. Chromatogr., **386**, 103, (1987).
30. G. Sebor, P. Smidl and J. Mitera, Fuel, **68**, 1285, (1989).
31. G. A. Eiceman, A. C. Viau and F. W. Karasek, Anal. Chem., **52**, 1492, (1980).
32. A. Miguel and J. B. Andrade, Inter. J. Environ. Anal. Chem., **35**, 35, (1989).
33. M. G. R. Vale, Tese de Doutorado, PPGEM- UFRGS, 152p, (1997).
34. L. R. Snyder and J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2^a ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, p246, (1979).
35. M. J. Avery, J. J. Ricard and G. A. Junk, Talanta, **31(1)**, 49, (1984).
36. T. Kessler, R. A. Friedel and A. G. Sharkey, Fuel, **49(2)**, 222, (1970).
37. T. Kessler, R. A. Friedel and A. G. Sharkey, J. Appl. Chem., **20**, 245, (1970).
38. R. E. Clement and F. W. Karasek, J. Chromatogr., **234**, 395, (1982).
39. G. Chalot, M. Castegnaro, J. L. Roche and Fontanges, Anal. Chim. Acta, **53**, 259, (1971).
40. W. H. Griest, L. B. Yeatts Jr. and J. E. Caton, Anal. Chem., **52**, 201, (1980).
41. L. A. Larry, M. Y. Shifai and J. R. Hill, Fuel, **53**, 32, (1974).
42. N. E. Cooke, O. M. Fuller and R. P. Gaikward, Fuel, **68**, 1227, (1989).
43. J. Kortk, J. Ellis, T. P. Crisp and A. C. Hutton, Fuel, **67**, 1331, (1988).
44. T. S. Koh, Anal. Chem., **55**, 1814, (1983).
45. M. D. Guillén, A. Domínguez, M. J. Iglesias and C. G. Blanco, Fuel, **74(2)**, 233, (1995).
46. C. G. Blanco, A Domínguez, M. J. Iglesias and M. D. Guillén, Fuel, **73(4)**, 510, (1994).

47. G. J. Price and M. McCollon, Fuel, **74(9)**, 1394, (1995).
48. J. C. S. Barboza, C. Pétrier and J. L. Luche, J. Org. Chem., **53**, 1212, (1988).
49. C. G. Blanco, J. G. Prado and A. G. Borrego, Org. Geochem., **18(3)**, 313, (1992).
50. C. Escrivá, E. Viana, J. C. Moltó, Y. Picó and J. Mañes, J. Chromatogr. A, **676**, 375, (1994).
51. C. H. Marvin, A. Allan and B. McCarry, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **49**, 221, (1992).
52. Kirk- Ohmer, Enciclopedia of Chemical Technology, 16, 3^oed., Ed. John Willey & Sons, Inc., New York, vol.23, pp462 –490, (1981).
53. J. C. S. Barboza and A. A. Serra, Quím. Nova, **15(4)**, 302, (1992).
54. M. J. Blandamer, "Introduction to Chemical Ultrasonics", Academic Press Inc., London, 127p, (1973).
55. T. J. Masson and J. P. Lorimer "Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, 228p, (1988).
56. K. S. Sulick, J. Am. Chem. Soc., **106**, 6856, (1984).
57. P. Boudjouk, J. Chem. Educ., **63(5)**, 427, (1986).
58. L. A. Spurlock and S. B. Reifsneider, J. Am. Chem. Soc., **92 (21)**, 6112, (1970).
59. J. P. Lorimer and T. J. Mason, J. Chem. Soc., Chem. Soc. Rev., **16**, 239, (1987).
60. K. S. Suslick, "Modern Synthetic Methods 1986", Springer, Berlin, 55p, (1986).
61. A. F. Riaz, Aldrichimica Acta, **21(2)**, 31, (1988).
62. C. M. Sehgal and S. Y. Wang, J. Am. Chem. Soc., **103**, 6606, (1981).
63. J. Lindley and T. J. Mason, Chem. Soc. Rev., **16**, 275, (1987).
64. IARC; Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans, **35**, (1985).
65. I.B. Noll, Tese de Doutorado, Instituto de Tecnologia de Alimentos de Campinas, Unicamp, 108p, (1993).
66. D. H. Phillips, Nature, **303**, 468, (1983).
67. W. A. Lopes and J. B. Andrade, Quím. Nova, **19(5)**, 497, (1996).
68. B. A. Tomkins and W. H. Griest, J. Chromatogr., **386**, 103, (1987).
69. J. Cook, C. L. Hewett and I. Hieger, J. Chem. Soc., Part I, II, III, 305, (1933).

70. Tracor and Jitco, U. S. Public Health Publication No. 149, J. F. Thomson & Company, Rockwell, Md., (1961- 1967).
71. M. L. Lee, and B.W. Wright, J. Chromatogr. Sci., **18**, 354, (1980).
72. W. E. May and S. A. Wise, Anal. Chem., **56**, 225, (1984).
73. A. Bengard, A. Colmsjo and B. Lundamark, J. Cromatogr., **630**, 287, (1993).
74. W. Giger and M. Blumer, Anal. Chem., **46** (12), 1663, (1974).
75. R. B. Lucke, D. W. Later, C. W. Wright, E. K. Chess and W. C. Weimer, Anal. Chem., **57**, 633, (1993).
76. M. R. Guerin, I. B. Rubin, T. K. Rao, B. R. Clarck, and J. L. Eppler, Fuel, **60**, 282, (1981).
77. L. H. Keith and W. A. Telliard, Environ. Sci. Technol. **13**, 416, (1979).
78. D. Barceló, Anal. Chim. Acta, **263**, 1, (1992).
79. F. W. Fified and P.J. Haines, "Environmental Analytical Chemistry", Blackie Academic & Professional. London, 424p, (1995).
80. M. Novotny, J. W. Strand, S. L. Smith, D. Wiesler and F. J. Schwende, Fuel, **60**, 213, (1981).
81. D. L. Vassilaros, P. W. Stoker, G. M. Booth, and M. L. Lee, Anal. Chem., **54**(1), 106, (1981).
82. K. H. Altgelt, D. R. Latham, D. M. Jewell and M. L. Selucky, In K. H. Jewell and T. H. Gown eds., "Chromatography in the Petroleum Analysis", Marcell Dekker, New York, pp216 – 257, (1979).
83. S. Acevedo, B. Méndez, A. Rojas, I. Layrisse and H. Rivas, Fuel, **64**, 1741, (1985).
84. A. A. Herod, W. R. Ladner, B. J. Stokes, A. J. Berry, D. E. Games and M. Hohn, Fuel, **66**, 936, (1987).
85. D. A. Cirovic, R. G. Brereton, P. T. Walsh, J. A. Ellwood and E. Scobbie, Analyst, **121**, 575, (1996).
86. J. P. F. Palmentier, A. J. Britten, G. M. Charbonneau and F. W. Karasek, J. Chromatogr., **489**, 241, 1989.
87. J. F. McKay, P. J. Amend, P. M. Harnsberger, T. E. Cogswell and D. R. Latham, Fuel, **60**, 213, (1981).

88. J. F. McKay, P. M. Harnsberger, R. B. Frickson, T. E. Cogswell and D. R. Latham, Fuel, **60**, 17, (1981).
89. A. J. Koplick, and P. C. Wailes, Fuel, **62**, 1161, (1983).
90. A. E. George and J. E. Beshai, Fuel, **62**, 345, (1983).
91. D. L. Karlesky, M. E. Rollie and I. M. Warner, Anal. Chem., **58**, 1187, (1986).
92. D. W. Later, B. W. Wilson and M. Lee, Anal. Chem., **57**, 2979, (1985).
93. C.E. Rovere, J. Ellis and P. T. Crisp, Fuel, **68**, 249, (1989).
94. Z. Wang, M. Fingas and K. Li, J. Chromatogr. Sci., **32**, 361, (1994).
95. S. A. Wise, B. A. Benner, S. N. Chesler, L. Hilpert, C. R. Vogt and W. E. May, Anal. Chem., **58**, 3067, (1986).
96. I. L. Davies, M. W. Raynor, J. P. Kithnji and K. D. Bartle, Anal. Chem., **60**(11), 683A, (1988).
97. M. C. R. Peralba, Tese de Doutorado, IFQSC-USP, 126p, (1990).
98. M. Farcasiu, Fuel, **56**, 9, (1977).
99. S. Coulombe and H. Sawatzky, Fuel, **65**, 552, (1986).
100. M. Satou, S. Yokoyama and Y. Sanada, Fuel, **68**, 1048, (1989).
101. H. S. Karan, H. M. McNair and F. M. Lanças, LC-GC, **5**, 41, (1987).
102. S. R. P. Rocha, J. V. Oliveira, S. G. Ávila, D. M. Pereira and F. M. Lanças, Fuel, **76**(1), 93, (1997).
103. R. M. Silverstein, "Identification of Organic Compounds", John Wiley, 5^a ed., New York, 387p, (1991).
104. N. E. Cooke, O. M. Fuller and R. P. Gaikward, Fuel, **65**, 1254, (1986).
105. S. A. Wise, B. A. Benner, G. D. Byrd, S. N. Chesler, R. E. Rebbert and M. M. Schantz, Anal. Chem., **60**, 887, (1988).
106. D. Vassilaros, R. C. Kong and M. L. Lee, Chromatographia, **15**, 157, (1982).
107. C. Marsden, "Solventes Manual", Elsevier, London, 429p, (1954).

**IX – PRODUÇÃO CIENTÍFICA
GERADA POR ESTE
TRABALHO**

1. Comunicações em Congressos:

1.1. L.P. Luz, P.J.Sanches Filho, M.B. Woelfer, M.G.R. Vale e E.B. Caramão, “Soxhlet, Ultrassom e SFE na Extração da Matéria Orgânica de Carvão Mineral”, trabalho apresentado durante o IV SEMINÁRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA DA PETROBRÁS, Rio de Janeiro, RJ, 03 a 05 de dezembro de 1996, Resumo publicado na página 4 dos Anais do Encontro, trabalho também apresentado oralmente na Sessão Coordenada.

1.2. Luz, L.P.; Woelfert, M.B.; Vale, M.G.R. e Caramão, E.B., “Aplicação do Ultrassom na Extração e Análise de HPAs em Carvão Comercial”, trabalho apresentado durante a 20ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ, Poços de Caldas, MG, maio de 1997, resumo nº QA-101, publicado nos Anais da Reunião.

1.3. M. G. R. Vale, L. P. Luz, A. F. Martins, E. B. Caramão, Cláudio Dariva, José V. de Oliveira, “Comparison of SFE, Soxhlet and Sonication Methods for the Extraction of Organic Material in Mineral Coal”, trabalho apresentado durante o Nineteenth International Symposium on Capillary Chromatography and Electrophoresis, Wintergreen, Virginia, USA, maio de 1997, Abstract number 231 publicado nas páginas 664 e 665 dos Anais do Congresso.

1.4. L.P. Luz, L.O. Dummer, M.G.R. Vale e E.B. Caramão, “Estudo de Hidrocarbonetos em Extrato Ultrassônico de Carvão Mineral”, trabalho apresentado durante o V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre, outubro de 1997.

1.5. M.B. Woelfert, L.P. Luz, M.G.R. Vale e E.B. Caramão, “Estudo do Uso do Ultra-som na Extração e Análise de HPAs em Amostras de Carvão”, trabalho apresentado durante o 8º Salão de Iniciação Científica da UFRGS, setembro de 1997.

2. Trabalho Publicado em Revista Nacional:

2.1. L.P. Luz, P.J. Sanches Filho, M.B. Woelfer, M.G.R. Vale e E.B. Caramão, "Soxhlet, Ultrassom e SFE na Extração da Matéria Orgânica de Carvão Mineral", Ciência Técnica e Petróleo – Revista de Química Analítica da Petrobrás, vol. 1, 259-265, 1997.

3. Trabalho Publicado em Revista Estrangeira:

3.1. L. P. Luz, M. G. R. Vale, A. F. Martins, E. B. Caramão, C. Dariva, J. V. de Oliveira, "Extraction of Organic Material in Mineral Coal by using Supercritical Fluid Extraction, Soxhlet, and Sonication Methods", J. Microcol.,10(3), 259-263,1998.