

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

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS EM  
CARVÃO E PETRÓLEO POR CROMATOGRÁFIA GASOSA  
MONODIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

**MARIA ELISABETE MACHADO**

Porto Alegre, julho/2011.

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

MARIA ELISABETE MACHADO

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS EM  
CARVÃO E PETRÓLEO POR CROMATOGRAFIA GASOSA  
MONODIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

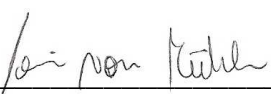
Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini  
Orientadora

Porto Alegre, julho/2011.

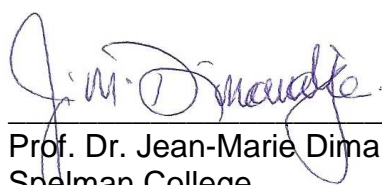
A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre junho de 2007 e junho de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a Orientação da Professora Doutora Cláudia Alcaraz Zini. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

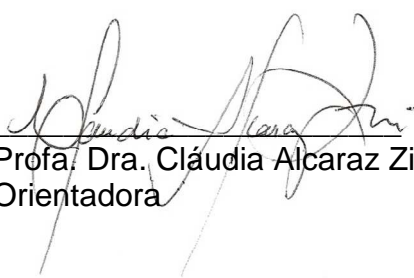
**Comissão Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Carin von Mülhen  
Feevale

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Elina Bastos Caramão  
UFRGS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Flávio Cortiñas Albuquerque  
CENPES - Petrobrás

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jean-Marie Dimandja  
Spelman College

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Cláudia Alcaraz Zini  
Orientadora

Doutoranda Maria Elisabete Machado

**“Se as coisas são inatingíveis, ora! Não é motivo para não querê-las. Que triste seriam os caminhos se não fora a presença distante das estrelas.”**

**Mário Quintana**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, pela presença constante em minha vida, por ter me guiado, fortalecido e permitido a conclusão de mais esta etapa importante.

Gostaria de agradecer a várias pessoas que colaboraram para que eu pudesse vencer este grande desafio, seja na forma de orientação, auxílio, compreensão ou estímulo, pois foram fundamentais na realização desta tese. De modo especial menciono alguns nomes pela contribuição direta.

A profa. Cláudia, pela orientação, questionamento e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sou grata por todo o amadurecimento profissional que sua orientação me proporcionou ao longo deste período.

A profa. Elina, por ter primeiramente me recebido no grupo e pelas valiosas contribuições e sugestões no andamento do trabalho.

Ao prof. Edilson pela ajuda e colaboração no desenvolvimento da fase estacionária desenvolvida neste trabalho. Agradeço pela atenção e pela disponibilidade sempre que precisei de sugestões ou mesmo discussões.

Aos queridos alunos de iniciação científica: João Balbino, Lilian Antoni em especial ao Lucas por toda a ajuda e dedicação durante a execução deste trabalho.

A Petrobrás, em especial ao Sr. Alexandre Gomes, pelo fornecimento da amostra de gásóleo pesado.

A profa. Liliana López da Universidade Central da Venezuela pelo fornecimento das amostras de petróleo venezuelano utilizadas no início do trabalho.

Ao prof. Jan Andersson da Universidade de Münster, Alemanha pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e envio de artigos via email, também a sua aluna, Margaret Nucon, pelos esclarecimentos e contribuições via telefone.

Ao geólogo Gerson Miltzarek do centro de tecnologia da UFRGS por fornecer os contatos da empresa de carvão e por disponibilizar o laboratório de moagem para o preparo das amostras de carvão.

A carbonífera Cambuí, em especial ao engenheiro Nilo Schneider pelo fornecimento das amostras de carvão e pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

A profa. Gelsa Maria Edit Edith do Laboratório de Siderurgia da UFRGS pela realização das análises de CHN.

Ao prof. Ivo Schneider, meu orientador de mestrado, por ter me incentivado a realizar o doutorado na área de química e também por disponibilizar o LEAMET/UFRGS para as análises de enxofre no carvão.

Ao prof. Vladimir de Oliveira, da URI, campus Erechim, pela ajuda nas extrações de carvão via extração com fluido supercrítico.

Ao prof. Eduardo Osório, do Centro de Tecnologia (UFRGS), pelo fornecimento de referências bibliográficas sobre carvão.

Aos todos os colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica, pelas sugestões, contribuições técnicas e pelo amistoso ambiente de trabalho.

Aos meus amigos do Leamet (UFRGS): Claudia, Jean e Rodrigo, por terem me auxiliado na realização das análises imediatas e elementares do carvão no laboratório de Estudos Ambientais para a metalurgia da UFRGS.

A professora Maria do Carmo Ruaro Peralba por ter disponibilizado o evaporador rotatório para a secagem das amostras.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos, ao PPGQ.

Agradeço a CAPES pela bolsa de doutorado.

Aos meus amados pais Oneide e Alberi, pelo amor, carinho e pelas palavras de motivação, por terem, mesmo à distância, me apoiado e incentivado em todos os momentos.

Aos meus irmãos Luciana e Luciano e toda a família, queridos sobrinhos Alan e Alice pelas alegrias e descontrações. Vocês são parte fundamental da minha vida.

Agradeço ao querido Fabrício, que sempre incentivou e apoiou as minhas escolhas. Pela infinita paciência e ajuda, tornando fáceis os momentos difíceis e

melhores ainda os momentos de alegria. Obrigada pela confiança em que tudo daria certo e principalmente por todo amor e carinho que sempre me deu.

As amigas: Silvana, Juliana e Flaviana e por todos os momentos de conversa, científica ou não, pelas risadas, pela amizade e por compartilharem comigo momentos bons e ruins durante o tempo do doutorado.

Ao amigo e colega Marcelo Migliorini pela ajuda na parte de conversão de arquivos, montagem do sistema de geração de amônia entre outras ajudas.

A querida amiga Júlia Ávila, pela amizade, coleguismo, simplesmente por ser uma pessoa especial.

A Carol, Aguinara, Mariana, Janete e Rogéria agradeço por todos os momentos de descontração, pelo apoio e pelo carinho durante o tempo que convivi com elas.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xxi</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xxii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1 COMPOSTOS SULFURADOS EM PETRÓLEO E CARVÃO	6
2.2 CARVÃO MINERAL	12
2.2.1 Classificação do carvão	12
2.2.2 Constituição química do carvão	14
2.2.3 Estrutura do carvão	16
2.2.4 Técnicas de Extração aplicadas a carvão	17
2.2.4.1 Extração assistida por ultra-som	18
2.2.4.2 Extração acelerada com solvente	19
2.2.4.3 Extração sólido-líquido a baixa temperatura	20
2.2.4.4 Extração com fluido supercrítico	21
2.2.5 Pirólise	22
2.3 PETRÓLEO	23
2.3.1 Refino do petróleo	24
2.3.2 Classificação e composição química do petróleo	26
2.3.3 Compostos sulfurados no petróleo e derivados	28
2.3.4 Fracionamento de compostos sulfurados no petróleo	30
2.3.5 Separação de compostos sulfurados usando cromatografia por troca de ligante e outros processos	31
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE COMPOSTOS SULFURADOS	35
2.4.1 Fases estacionárias	35
2.4.2 Métodos instrumentais de análise de compostos sulfurados	40
2.4.3 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	42
2.4.3.1 Interpretação dos dados gerados na cromatografia gasosa	44



	bidimensional abrangente	
2.4.3.2	Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente na análise de compostos sulfurados em amostras de combustíveis fósseis	46
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	49
3.1	REAGENTES, SOLUÇÕES E DEMAIS MATERIAIS	50
3.2	EQUIPAMENTOS	50
3.3	CARVÃO MINERAL	52
3.3.1	Análises preliminares de caracterização do carvão	53
3.3.2	Pirólise	53
3.3.3	Técnicas de extração do carvão	55
3.3.3.1	Extração acelerada com solvente	56
3.3.3.2	Ultra-som	56
3.3.3.3	Extração com Fluido Supercrítico	57
3.3.3.4	Extração sólido-líquido a baixa temperatura	58
3.4	GASÓLEO PESADO	59
3.4.1	Gasóleo pesado sem fracionamento e com pré-fracionamento em coluna de alumina	59
3.4.2	Preparo e caracterização das fases sólidas com cloreto de paládio utilizadas para fracionamento do gasóleo pesado	60
3.4.2.1	Preparo da fase com cloreto de paládio sorvido fisicamente na superfície da sílica gel (Pd <sup>II</sup> -SG)	60
3.4.2.2	Preparo da fase com cloreto de paládio ligado quimicamente na superfície da sílica gel (Pd <sup>II</sup> -MPSG)	60
3.4.2.3	Caracterização dos materiais: 3-mercapto-propila-sílica gel e 3-mercapto-propila-sílica gel quimicamente ligado a cloreto de paládio	62
3.4.3	Fracionamento do gasóleo pesado	63
3.4.4	Pré-fracionamento	63
3.4.5	Fracionamento dos compostos sulfurados com a fase Pd <sup>II</sup> -SG	64
3.4.6	Fracionamento dos compostos sulfurados com a fase Pd <sup>II</sup> -MPSG	67
3.5	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	67
3.5.1	Cromatografia gasosa monodimensional	67
3.5.2	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente	68
3.5.3	Procedimento adotado para estudo comparativo 1D-GC/qMS e GCxGC/TOFMS	69
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	70
4.1	CARVÃO	71
4.1.1	Análises preliminares de caracterização do carvão	71

4.1.2	Pirólise	72
4.1.3	Análises dos alcatrões por cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC/qMS e bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)	73
4.1.3.1	Tiofenos	81
4.1.3.2	Benzotiofenos	83
4.1.3.3	Dibenzotiofenos	88
4.1.3.4	Utilização da cromatografia gasosa monodimensional em SIM	92
4.1.4	Técnicas de extração do carvão	94
4.1.5	Análises dos betumes por cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC/qMS) e bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)	95
4.1.5.1	Extração Acelerada com solventes	99
4.1.5.2	Extração por ultra-som	106
4.1.5.3	Extração com fluído supercrítico	110
4.1.5.4	Extração sólido líquido à baixa temperatura	111
4.2	GASÓLEO PESADO	114
4.2.1	Análise de compostos orgânicos sulfurados do gasóleo pesado sem fracionamento por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectroscopia de massa por tempo de voo	114
4.2.2	Análise de compostos orgânicos sulfurados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectroscopia de massa do gasóleo pesado com pré-fracionamento em coluna de alumina	116
4.2.3	Análise de compostos orgânicos sulfurados utilizando diferentes métodos de fracionamento que empregam a cromatografia por troca de ligante – uso de paládio sorvido fisicamente na superfície da sílica gel	121
4.2.4	Resultados obtidos através do procedimento A1 empregando-se cromatografia gasosa monodimensional	123
4.2.5	Resultados obtidos através do procedimento B2 empregando-se cromatografia gasosa monodimensional	124
4.2.6	Análises de caracterização dos materiais: 3-mercaptopropila-sílica gel e 3-mercpto-propila-sílica gel quimicamente ligada ao cloreto de paládio	126
4.2.7	Análise de compostos orgânicos sulfurados utilizando diferentes métodos de fracionamento que empregam a cromatografia por troca de ligante – uso de paládio quimicamente ligado à superfície da sílica gel	133
4.2.8	Análise de compostos orgânicos sulfurados por cromatografia	

	gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectroscopia de massa por tempo de voo para o gasóleo pesado após fracionamento de acordo com o procedimento B3	135
4.2.9	Comparação do pré-fracionamento em coluna de alumina e o fracionamento empregando a fase quimicamente ligada	143
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>146</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>149</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>151</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>161</b>
<b>9</b>	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA</b>	<b>165</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b>	Classificação de carvões segundo a ASTM	13
<b>Tabela II.</b>	Composição elementar de amostras de carvão de diferentes <i>ranks</i>	14
<b>Tabela III.</b>	Proporção dos principais constituintes presentes no petróleo.	27
<b>Tabela IV.</b>	Coeluições de diferentes compostos orgânicos sulfurados em várias fases estacionárias de colunas cromatográficas	39
<b>Tabela V.</b>	Aplicações da GCxGC a análise de compostos orgânicos sulfurados em combustíveis fósseis	47
<b>Tabela VI.</b>	Parâmetros para determinação do efeito da quantidade de amostra	54
<b>Tabela VII.</b>	Parâmetros variados durante o planejamento experimental multivariado para amostra de carvão	55
<b>Tabela VIII.</b>	Análise imediata e elementar do carvão em estudo	71
<b>Tabela IX.</b>	Rendimentos obtidos nas diferentes condições de pirólise para o carvão em estudo	73
<b>Tabela X.</b>	Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados nos alcatrões obtidos com diferentes condições de pirólise.	74
<b>Tabela XI.</b>	Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados em 1D-GC/qMS e GCxGC /TOFMS para a amostra de número 12 ( <b>Tabela X</b> )	77
<b>Tabela XII.</b>	Rendimento de betume para as diferentes técnicas de extração de carvão	94
<b>Tabela XIII.</b>	Resultados obtidos para as técnicas de extração acelerada com solvente (ASE), ultra-som (US) e extração com fluido supercrítico (SFE) no modo SIM da 1D-GC	98
<b>Tabela XIV.</b>	Número de compostos orgânicos sulfurados identificados no betume de carvão com extração acelerada com solvente (ASE), ultra-som (US) e extração com fluido supercrítico (SFE), usando a GCxGC/TOFMS	104
<b>Tabela XV.</b>	Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados nos diferentes extratos resultantes de extração sólido líquido à baixa temperatura	113
<b>Tabela XVI.</b>	Identificação dos compostos orgânicos sulfurados presentes na fração aromática do gasóleo pesado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	118
<b>Tabela XVII.</b>	Identificação de coeluição de compostos orgânicos sulfurados com outras classes de compostos na <sup>1</sup> D e separação na <sup>2</sup> D por cromatografia gasosa bidimensional abrangente para a amostra de GOP após pré-fracionamento em coluna de alunima	120

<b>Tabela XVIII.</b>	Compostos tentativamente identificados na fração PASH do procedimento A1 para o gasóleo pesado, utilizando-se cromatografia monodimensional com detector de espectrometria de massas	123
<b>Tabela XIX.</b>	Compostos tentativamente identificados na fração PASH do procedimento B2 para o GOP brasileiro	125
<b>Tabela XX.</b>	Análise elementar e da superfície específica da sílica gel e dos materiais mercaptopropila ligado à sílica gel e mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio	130
<b>Tabela XXI.</b>	Número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados encontrados na fração PASH proveniente do procedimento B3 para a amostra de GOP empregando GC/qMS no modo varredura	134
<b>Tabela XXII.</b>	Comparação entre o número de OSC obtidos pelo fracionamento B3 (empregando a fase Pd <sup>II</sup> -MPSG) e aquele obtido através de pré-fracionamento com alumina para os PASH.	143

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estruturas e posições numeradas do benzotiofeno (a) e do dibenzotiofeno (b)	7
<b>Figura 2.</b>	Estrutura hipotética de um carvão do tipo betuminoso	16
<b>Figura 3.</b>	Desenho esquemático das torres de destilação para obtenção das frações derivadas do petróleo	25
<b>Figura 4.</b>	Esquema geral de um sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente	43
<b>Figura 5.</b>	Geração e visualização do sinal cromatográfico por GC×GC. Adaptado de Adahchour e colaboradores	45
<b>Figura 6.</b>	Sequencia de fotos do preparo da amostra de carvão mineral da Carbonífera Cambuí. (a) quarteamento da amostra, (b) processo de cominuição em moinho de bolas, (c) amostra cominuída, (d) moinho de rolos, (e) amostra cominuída no moinho de rolos, (f) moinho de disco orbital, (g) peneiramento da amostra, (h) amostra com granulometria de 60 <i>mesh</i>	52
<b>Figura 7.</b>	Foto do forno de pirólise indicando as suas partes	54
<b>Figura 8.</b>	Foto do equipamento de extração acelerada com solvente indicando as suas partes	56
<b>Figura 9.</b>	Esquema do sistema de ultra-som	57
<b>Figura 10.</b>	Esquema genérico do sistema de extração com fluido supercrítico	58
<b>Figura 11.</b>	Esquema genérico do sistema de extração a baixa temperatura	58
<b>Figura 12.</b>	Foto do arranjo experimental empregado para a realização da reação do 3-mercaptopropila-trimetoxi-silano com a superfície da sílica gel	61
<b>Figura 13.</b>	Esquema ilustrativo do pré-fracionamento do gasóleo pesado. <b>(a)</b> procedimento convencional, desenvolvido por Nishioka com modificações introduzidas por Rudzinski <b>(b)</b> procedimento sugerido pelo grupo de pesquisa da Universidade de Münster.	64
<b>Figura 14.</b>	Esquema ilustrativo do fracionamento do gasóleo pesado, utilizando-se a fase que contém cloreto de paládio (II) adsorvido na superfície da sílica gel (Pd <sup>II</sup> -SG). A fração A corresponde àquela obtida através do procedimento A e a fração B aquela do procedimento B	66
<b>Figura 15.</b>	Esquema ilustrativo do fracionamento do gasóleo pesado utilizando-se a fase com cloreto de paládio (II) ligado quimicamente na superfície da sílica gel (Pd <sup>II</sup> -MPSG)	67
<b>Figura 16.</b>	Cromatogramas no modo corrente iônica total para 1D-GC/qMS (a) e GC×GC/TOFMS (b). Condições cromatográficas descritas no <b>item 3.5.2.2</b> . Regiões destacadas para tiofenos (T), benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos (DBT e NT). Picos fora de ciclo são observados para a região de eluição	76

- dos DBT.
- Figura 17.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a), diagrama de cores GC×GC (b) para a região dos trimetil-tiofenos (C3-T), indicando as coeluições do C3-T com P (fenol) e com C3-B (trimetil-benzeno); (c) diagrama de cores GC×GC para o íon característico  $m/z$  126. MeEt-T (metil-etil tiofeno); TriMe-T (trimetil-tiofeno) 82
- Figura 18.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) e diagrama GC×GC (b) para a região dos metil-benzotiofenos (C1-BT), indicando as coeluições com: metil-naftaleno (C1-N). (c) diagrama de cores para o íon característico dos metil-benzotiofenos,  $m/z$  148, números indicam os isômeros 83
- Figura 19.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) e diagrama GC×GC (b) para a região dos dimetil-benzotiofenos (C2-BT), indicando as coeluições com: dimetil-naftaleno (C2-N) e dimetil-fenol (C2-F). (c) diagrama de cores para o íon característico dos dimetil-dibenzotiofenos,  $m/z$  162. (d) espectro de massas do etil benzotiofeno. (e) espectro de massas do dimetil-benzotiofeno 85
- Figura 20.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a<sub>1</sub>) cromatograma no modo íon extraído (a<sub>2</sub>) e (b) diagrama GC×GC para a região dos benzotiofenos com três metilas (C3-BT), indicando (da esquerda para a direita) as coeluições do trimetil-naftaleno (C3-N) com etil metil-benzotiofeno (EtMeBT); dibenzofurano (DBF) com EtMeBT; trimetil-naftaleno (C3-N); trimetil-bifenil (C3-BP) e trimetil-benzotiofeno (TriBT); naftalenol (NO) etil metil-benzotiofeno (EtMe-BT) e trimetil-naftaleno (C3-N); C3-N e EtMe-BT. (c) diagrama de cores GC×GC para o íon  $m/z$  176 de C3-BT (TriMe-BT e EtMe-BT distinguidos por diferenças nos espectros de massa). (d) espectro de massas do etil metil-benzotiofeno (e) espectro de massas do trimetil-benzotiofeno 86
- Figura 21.** Diagrama de cores GC×GC no modo corrente iônica total para a região dos benzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-BT), indicando as coeluições com: naftaleno ligado a quatro carbonos (C4-N) e dipenzopirano (DBP) 88
- Figura 22.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) diagrama GC×GC (b) para a região dos dibenzotiofenos (DBT), indicando as coeluições do DBT com fenil metil-fenol (PHMe-P). (c) diagrama de cores GC×GC para o íon característico  $m/z$  184. Nafto[1,2-b]tiofeno/nafto[2,1-b]tiofeno (N12bT/N21bT), nafto[2,3-b]tiofeno (N23bT), e DBT são mostrados. (d) Pico fora de ciclo de um dos componentes pode ser claramente visualizado. (e<sub>1</sub>) espectro de massas do dibenzotiofeno. (e<sub>2</sub>) espectro de massas do nafto[2,3b]tiofeno 89
- Figura 23.** Diagrama de cores GC×GC para o íon característico dos metil-dibenzotiofenos,  $m/z$  198 (a) Tx tioxanteno, 1, 2 a 5: isômeros do C1-DBT. (b) espectro de massas do tioxanteno. (c) espectro de 91

- massas do metil-dibenzotiofeno
- Figura 24.** Cromatograma 1D-GC no modo monitoramento de íon selecionado (SIM) para: (a) íon 184 (linha verde), (b) íon 212 (linha azul). Setas vermelhas indicam picos com fragmentação semelhante. Linhas pretas correspondem ao cromatograma no modo corrente iônica total 93
- Figura 25.** Cromatograma monodimensional (1) e diagrama tridimensional por cromatografia bidimensional abrangente (2). Perfis para betumes obtidos por ASE (A), US (B) e SFE (C). Linhas pretas mostram picos cromatográficos referentes a hidrocarbonetos alifáticos 96
- Figura 26.** 1D-GC/qMS do betume extraído por ASE: (a) modo varredura; (b) modo EIM, tendo o  $m/z$  184 (DBT ou NT) como íon selecionado (linha rosa); (c) modo EIM, tendo o  $m/z$  198 (C1-DBT) como íon selecionado (linha azul). Os asteriscos indicam os picos cromatográficos em discussão. (d) Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o betume extraído por ASE. Linhas em rosa: benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT); X é o número carbonos substituintes ligados à estrutura principal do composto (CX). Linhas em preto: a. naftalenos ligados a três carbonos substituintes; b. 9H-xantenos; c. naftalenos ligados a quatro carbonos substituintes; d. naftalenos ligados a cinco carbonos substituintes; e. fenantrenos ligados a uma metila; f. fenantrenos com dois carbonos substituintes. g. fenantrenos com três carbonos substituintes. h. naftofuranos com dois carbonos substituintes; i. benzonaftofuranos; j. hidrocarbonetos alifáticos; k. pirenos com uma metila; l. pirenos com dois carbonos substituintes 101
- Figura 27.** Comparação entre os cromatogramas obtidos por 1D-GC no modo monitoramento do íon selecionado (SIM) para os íons 184 (a) e 198 (c) e por GCxGC no modo íon extraído, para os íons 184 (b) e 198 (d). Números 1 a 3 em (b) correspondem aos dibenzotiofenos (DBT) e aos naftobenzotiofenos (NT). Números 1 a 4 em (d) correspondem aos metil-dibenzotiofenos (C1-DBT) 103
- Figura 28.** Cromatograma monodimensional (modo SIM,  $m/z$  212) para C2-NT e C2-DBT (a) Diagrama de cores do íon extraído  $m/z$  212 (b). Números 1, 2, 6, 10, 11, 13, 14 e 18 correspondem a C2-DBT e números: 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 15, 16 e 17 indicam C2-NT. (c) espectro de massas do dimetil-naftotiofeno. (d) espectro de massas do dimetil-dibenzotiofeno 107
- Figura 29.** (A) Picos modulados dos cinco compostos encontrados no betume obtido por US: **1.** linha vermelha: fenantreno ligado a quarto carbonos  $m/z$  219; **2.** linha laranja: dihidropireno  $m/z$  203; **3:** linha verde: dibenzotiofenos ligados a quatro carbonos substituintes  $m/z$  240; **4:** linha azul: tetrahidrocriseno,  $m/z$  232; **5:** linha cinza: fenantrolina ligada a dois carbonos  $m/z$  208. (B) espectros de massas deconvoluídos para os compostos da 109



	Figura A	
<b>Figura 30.</b>	Perfil cromatográfico de extratos obtidos por SLE-LT, empregando-se diferentes solventes. (a) acetonitrila; (b) acetona; (c) etanol; (d) diclorometano; (e) benzeno; (f) piridina. Regiões destacadas representam as diferentes classes de compostos sulfurados identificados. . O cromatograma mostra as regiões onde eluem as seguintes famílias de compostos: tiois, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos	112
<b>Figura 31.</b>	Comparação entre o extrato com diclorometano (a) e o extrato com piridina (b) no modo íon selecionado, íon característico $m/z$ 161	113
<b>Figura 32.</b>	Diagrama de corrente iônica total obtido por análise direta do gasóleo pesado por GC×GC/TOFMS (sem fracionamento). Pontos em preto: compostos sulfurados identificados. Linha destacada em preto: sangria da coluna	115
<b>Figura 33.</b>	Diagrama de corrente iônica por GC×GC/TOFMS para o gasóleo pesado após pré-fracionamento em coluna de alumina. Regiões em destaque indicam classes e subclasses de sulfurados. CX: x se refere ao número de carbonos ligados ao anel. T: tiol, BT: benzotiofeno, NT: naftotiofeno, DBT: dibenzotiofeno, BNT: benzonaftotiofeno, TH: tetrahydro, B-M-T: bis benzeno-metil-tio-etano, F: fenil, DH: dihidro, DNT: dinaftotiofeno. Pontos brancos e pretos designam diferentes isômeros pertencentes a mesma subclasse e diferenciados por espectros de massas	117
<b>Figura 34.</b>	Esquema do processo de fracionamento que empregou fase estacionária, onde o paládio está adsorvido fisicamente na superfície da sílica gel	122
<b>Figura 35.</b>	Cromatograma obtido por GC/qMS dos extratos <i>n</i> -hexano/clorofórmio (1:1v/v) obtido no fracionamento com coluna de Pd <sup>II</sup> -SG (Pd fisicamente sorvido à sílica gel) para o gasóleo pesado. Condições cromatográficas apresentadas no item 3.6.1. CX: X indica o número de carbonos (C) do grupo ligado ao OSC; BT: benzotiofeno; DBT: dibenzotiofeno; B-M-T: bis benzeno-metil-tio-etano	123
<b>Figura 36.</b>	Cromatograma obtido por GC/qMS do extrato CH/DCM na proporção 7:3, 1% de isopropanol, obtido no fracionamento com coluna de Pd <sup>II</sup> -SG (Pd fisicamente sorvido à sílica gel) seguido de <i>cleanup</i> usando-se DCM como solvente para gasóleo pesado. Condições cromatográficas apresentadas no item 3.5.1. CX: X indica o número de carbonos (C) do grupo ligado ao OSC; BT: benzotiofeno; DBT: dibenzotiofeno; B-M-T: bis benzeno-metil-tio-etano	125
<b>Figura 37.</b>	Reação de enxerto do composto 3-mercaptopropil-trimetoxissilano com grupos silanóis da sílica gel, formando o material 3-mercaptopropila ligado a sílica gel (MPSG)	127
<b>Figura 38.</b>	Espectro de absorvância no infravermelho da sílica gel (SG) e dos materiais mercaptopropila ligado à sílica gel (MPSG) e	128

	mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio II (MPSGPd <sup>II</sup> ), obtidos a temperatura ambiente após aquecimento até 140 °C, sob vácuo. O valor da barra na escala de absorbância é de 0.3	
<b>Figura 39.</b>	Curva termogravimétrica do material mercaptopropila ligado covalentemente à sílica gel	129
<b>Figura 40.</b>	Curva de distribuição de tamanho de poros obtidas pelo método BJH para os materiais sílica gel (SG), mercaptopropila ligado à sílica gel (MPSG) e mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio II (Pd <sup>II</sup> MPSG)	130
<b>Figura 41.</b>	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para (a) sílica pura, material onde grupamento mercaptopropila está ligado à sílica gel (MPSG) e (c) material onde grupamento mercaptopropila está ligado à sílica gel e a paládio II (Pd <sup>II</sup> -MPSG). Ampliação da imagem de 1.200 vezes	131
<b>Figura 42.</b>	Representação da superfície do material que contém grupos mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio (Pd <sup>II</sup> -MPSG)	132
<b>Figura 43.</b>	Cromatogramas obtidos por GC/qMS no modo varredura dos extratos CH/DCM na proporção 7:3 (v/v), contendo 1% de isopropanol, obtidos após fracionamento do GOP em coluna de Pd <sup>II</sup> -MPSG. Condições cromatográficas apresentadas no <b>item 3.5.1</b> . T: tiofenos, BT: benzotiofenos, DBT: dibenzotiofenos, NT: naftotiofenos, B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno	133
<b>Figura 44.</b>	Comparação entre os procedimentos de fracionamento B2 e B3. Em azul compostos obtidos através do fracionamento com Pd <sup>II</sup> -MPSG e em amarelo compostos da fração proveniente do fracionamento com Pd <sup>II</sup> SG	136
<b>Figura 45.</b>	Diagrama de cores no modo corrente iônica total (TIC) para a fração PASH do GOP obtida pelo fracionamento que empregou a fase Pd <sup>II</sup> MPSG (B3) Regiões circuladas em (A) representam as diferentes classes de OSC identificadas. (B) indicação das subclasses de compostos apresentadas em (A).BT: benzotiofenos, DBT: dibenzotiofenos, BNT: benzonaftotiofenos, DNT:dinaftotiofenos, TH: tetrahydro, DH: dihydro, CX: onde X é o número de carbonos ligados ao compostos sulfurado. B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno	138
<b>Figura 46</b>	Diagrama de cores para o íon <i>m/z</i> 175, mostrando a região onde eluem os benzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-BT)	140
<b>Figura 47</b>	Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o íon 212, mostrando a região de eluição dos dimetil-dibenzotiofenos (Di-DBT) (a) e o espectro de massas de um dos picos cromatográficos dos Di-DBT (b)	141
<b>Figura 48</b>	Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o íon 240, mostrando a região de eluição dos dibenzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-DBT) (a) e a fragmentação característica de um C4-DBT (b)	142

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABREVIÇÃO/SIGLA</b>	<b>NOME POR EXTENSO</b>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AED	<i>atomic emission detector</i> , detector de emissão atômica
ACDA	<i>2-amino-cyclopent-1-ene-dithiocarboxylic acid</i> , 2-amino-1-ciclopenteno-1-ácido ditiocarboxílico
ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i> , Instituto Americano de Petróleo
As	assimetria de pico
ASE	<i>accelerated solvent extraction</i> , extração acelerada com solvente
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>atmosferic residue</i> , resíduo atmosférico
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
BT	benzotiofeno
BNT	benzonaftotiofeno
C1-BNT	benzonaftotiofenos ligado a uma metila
C1-BT	metil benzotiofenos
C2-BT	benzotiofeno ligado a dois carbonos substituintes
C3-BT	benzotiofeno ligado a três carbonos substituintes
C2-N	naftaleno ligado a dois carbonos substituintes
C3-N	naftaleno ligado a três carbonos substituintes
C4-N	naftaleno ligado a quatro carbonos substituintes
C1-NT	metil naftotiofeno
C2-NT	naftotioneno ligado a dois carbonos substituintes
C3-T	Tiofeno ligado a três carbonos substituintes
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CH	ciclohexano
COPEL	Companhia Paranaense de Energia Elétrica
<sup>1</sup> D	primeira dimensão
<sup>2</sup> D	segunda dimensão
1D-GC	cromatografia gasosa monodimensional

1D-GC/qMS	cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas
DB-1	fase estacionária 100% dimetilpolisiloxano
DB-17	fase estacionária polidimetilsiloxano com 50 % de grupos fenila
DB-5	fase estacionária 5% difenil – dimetilpolisiloxano
DBP	dibenzopirano
DBT	dibenzotiofeno
C1-DBT	metil dibenzotiofeno
C2-DBT	dibenzotiofeno ligado a dois carbonos substituintes
DCM	diclorometano
DiMe-DBT	dimetil dibenzotiofeno
DiMe-NT	dimetil naftotiofeno
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva
EIM	<i>extracted ion mode</i> , modo íon extraído
ESI/MS	<i>electrospray ionization/ mass spectrometry</i> , espectrometria de massas com ionização por electrospray
Et-BT	etil benzotiofenos
Et-DBT	etil dibenzotiofeno
EtMe-BT	etil metil benzotiofenos
EUA	Estados Unidos da América
F1	fração 1
F2	fração 2
FID	<i>flame ionization detector</i> , detector de ionização em chama
FPD	<i>flame photometric detector</i> , fotométrico de chama
FTICR-MS	<i>fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i> , espectrometria de massa de ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier
GC	<i>gas chromatographic</i> , cromatografia gasosa
GCxGC	cromatografia gasosa bidimensional abrangente
GCxGC-AED	cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector por emissão atômica
CGxCG-FID	cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector por ionização em chama
CGxCG/qMS	cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas do tipo quadrupolar
GCxGC-SCD	cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de quimiluminescência de enxofre
GCxGC/TOFMS	cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo

GLP	gás liquefeito de petróleo
GOP	gasóleo pesado
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> , cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC/APCI/MS/MS	<i>high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry</i> , cromatografia líquida de alta eficiência acoplada espectrometria massas com ionização química a pressão atmosférica
HDS	<i>catalytic hydrodesulfurization</i> , hidrodessulfurização catalítica
ICPMS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> , espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
IR	<i>infrared spectroscopy</i> , espectroscopia no infravermelho
Isoprop-BT	isopropil benzotiofeno
LC	<i>liquid chromatography</i> , cromatografia líquida
LEC	<i>ligant-exchange chromatography</i> , cromatografia por troca de ligante
LGO	<i>light gas oil</i> , gasóleo leve
MCPBA	<i>m-chloroperbenzoic acid</i> , ácido m-cloroperbenzóico
MeEt-T	metil-etil tiofenos
MeDBT	metil dibenzotiofeno
MPMS	<i>mesogenic polymeric methyl siloxane</i> , metil siloxano polimérica mesogencia
MPSG	mercaptopropil trimetilsiloxano ligado a sílica gel
m/z	razão massa carga
NBR	Norma Brasileira
NBT	naftobenzodifeno
NF	naftotiofeno
OSC	<i>organic sulfur compounds</i> , compostos orgânicos sulfurados
P.A.	para análise
PAC	<i>polycyclic aromatic compounds</i> , compostos aromáticos policíclicos
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PASH	<i>polycyclic aromatic sulfur heterocycles</i> , heterociclos sulfurados poliaromáticos

Pd <sup>II</sup> -SG	fase contendo PdCl <sub>2</sub> sorvido na superfície da sílica gel
PLE	<i>pressurized liquid extraction</i> , extração com líquido pressurizado
$P_M$	período de modulação
Prop-BT	propil benzotiofeno
PropMe-BT	propil metil benzotiofeno
RV	resíduo de vácuo
S	similaridade
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
SCAN	modo varredura linear de íons da espectrometria de massas
SCD	<i>sulfur chemiluminescence detector</i> , quimiluminescência de enxofre
SEM	<i>scanning electron microscope</i> , microscopia eletrônica de varredura
SIM	<i>single ion monitoring</i> , monitoramento seletivo de íons
S/N	razão sinal/ruído
SFE	<i>supercritical fluid extraction</i> , extração com fluido supercrítico
SLE-LT	<i>solid-liquid extraction with low temperature purification</i> , extração sólido-líquido a baixa temperatura
SG	sílica gel
SPAC	<i>sulfur containing polycyclic aromatic compounds</i> , compostos aromáticos policíclicos sulfurados
SPE	<i>solid phase extraction</i> , extração em fase sólida
T	tiofeno
$t_{R1}$	tempo de retenção na primeira dimensão
$t_{R2}$	tempo de retenção na segunda dimensão
TriMe-T	trimetil-tiofeno
TriMe-BT	trimetil-benzotiofeno
US	ultra-som

## RESUMO

As principais formas de compostos orgânicos de enxofre (OSC) no petróleo e carvão são os tiofenos ligados a anéis aromáticos e denominados heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos (PASH), que consistem principalmente em benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) alquilados. A presença de OSC tanto no carvão quanto no petróleo é indesejável, devido à sua contribuição para a liberação de óxidos de enxofre para a atmosfera. Além disso, há o problema do grande número de isômeros alquilados de PASH, que torna a separação destes compostos um desafio analítico. Vencer este desafio é importante para que se possa conhecer a natureza destes sulfurados e, conseqüentemente, diminuir a presença de OSC nestes combustíveis.

Este trabalho objetiva a separação e identificação tentativa de OSC encontrados nas matrizes carvão e petróleo, tanto no que diz respeito à separação dos OSC de interferentes, como também no que tange à separação dos OSC uns dos outros. Para tanto fez-se uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) juntamente com a cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (1D-GC/qMS) a fim de verificar o potencial da primeira, comparativamente à segunda, para a separação, detecção e identificação de OSC em alcatrão e betume de carvão e gasóleo pesado (GOP).

O emprego da GC×GC/TOFMS permitiu a identificação de um número maior de OSC em HGO e carvão (betume e alcatrão), os quais, em sua grande maioria, não foram separados e/ou identificados por 1D-GC/qMS. A capacidade de pico, sensibilidade, seletividade, estruturação cromatográfica, pureza espectral e a deconvolução espectral proporcionadas pela GC×GC/TOFMS foram vantagens analíticas fundamentais para que os resultados descritos fossem atingidos. As classes de compostos identificados por GC×GC/TOFMS, tanto no carvão, quanto no GOP foram tiofenos, BT, DBT, naftotiofenos, benzonaftotiofenos, sendo que alguns OSC reconhecidamente recalitrantes como DBT ligados a dois e a quatro carbonos foram separados e tentativamente identificados. Para o carvão, vários PASH que coeluíam com outros compostos, e alguns cuja separação cromatográfica é reconhecidamente problemática, como os DBT foram separados sem o emprego de etapas de fracionamento. Para o HGO, o emprego de diferentes métodos de pré-fracionamento e fracionamento, bem como a utilização de uma fase estacionária usando cloreto de paládio ligado quimicamente a mercaptopropil sílica gel (Pd<sup>II</sup>MPSG), modificada e caracterizada neste trabalho, permitiu a identificação de um número maior de compostos e classes de OSC, tendo sido observado um desempenho superior para a fase estacionária desenvolvida.

## **ABSTRACT**

The major classes of organic sulphur compounds (OSC) in petroleum and coal are thiophenes bonded to aromatic rings and they are called polycyclic aromatic sulphur heterocycles (PASH), consisting mainly of alkylated benzothiophenes (BT) and dibenzothiophenes (DBT). The presence of OSC in coal and petroleum is undesirable as they cause the release of sulphur oxides into the atmosphere during burning. Moreover, the large number of alkylated PASH makes the separation of these compounds an analytical challenge even greater. Overcoming this challenge is important, so that the nature of these sulphur compounds might be unveiled in order to minimize their presence in fossil fuels.

The aim of this work is the separation and tentative identification of OSC among themselves and also among them and interfering compounds in petroleum and coal matrices. In order to reach this goal, comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry (GC×GC/TOFMS), along with one-dimension gas chromatography with a quadrupole mass spectrometry detector (1D-GC/qMS) were employed. Results obtained, using both techniques, for separation, detection and identification of OSC in coal tar, bitumen, and heavy gasoil (HGO) were compared in order to check the potential of GC×GC/TOFMS.

GC×GC/TOFMS performance was superior to 1D-GC/qMS as it allowed the separation and identification of a higher number of OSC in coal (bitumen and tar) and in HGO. A great part of these compounds were not separated neither/nor identified by 1D-GC/qMS. Analytical advantages, such as peak capacity, sensitivity, selectivity, chromatographic structure, spectral purity, and spectral deconvolution provided by GC×GC/TOFMS, played a fundamental role for the achievement of the described overall results. The classes of compounds identified by GC×GC/TOFMS, both in coal and in the HGO were thiophenes, BT, DBT, naphthothiophenes, benzonaphthothiophenes. Some well known recalcitrant OSC such as DBT attached two and four carbons were separated and tentatively identified. Regarding coal, several PASH, whose chromatographic separation is considered problematic, were separated without the use of fractionation steps. The use of different fractionation methods and of a modified stationary phase allowed the identification of a higher number of compounds and classes of OSC for HGO. The modified stationary phase was characterized and its use rendered better results.



# ***INTRODUÇÃO***

---

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo e o carvão são importantes combustíveis fósseis de composição complexa, compostos majoritariamente por: hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, aromáticos e moléculas contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. Além disso, estes combustíveis fósseis também contêm metais em sua composição, como por exemplo, vanádio, níquel, ferro, entre outros <sup>1</sup>.

O petróleo bruto contém, em termos gerais, entre 0,04 a 5% de enxofre (S), sendo que este teor é maior à medida que a densidade do petróleo aumenta <sup>1</sup>. No caso do petróleo brasileiro, o conteúdo de S não é superior a 1%. Ao contrário disto, o carvão brasileiro é caracterizado como de alto teor de enxofre, sendo o valor médio de 2,5% <sup>2</sup>. O estado do Paraná é o local que produz carvão com S mais elevado, já no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o carvão apresenta teores mais baixos de S.

Os compostos orgânicos que contêm S constituem uma pequena fração do total de compostos presentes nos combustíveis fósseis, sendo a sua presença indesejável, porque, quando da combustão desses produtos, ocorre a liberação de dióxido e de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) <sup>3</sup> para a atmosfera. Estes gases estão entre os principais poluentes atmosféricos e são responsáveis pela chuva ácida. Além disso, o  $\text{SO}_2$  tem potenciais efeitos danosos ao organismo, pois concentrações de  $1,2 \text{ mg m}^{-3}$  em ambientes fechados provocam constrições no sistema respiratório de pessoas saudáveis. <sup>4</sup>

A demanda energética crescente, especialmente dos países industrializados, fomenta a utilização destes combustíveis fósseis, levando a utilização de reservas de teor de S mais alto, o que pode agravar os problemas ambientais caso não sejam tomadas as devidas precauções. Os efeitos nefastos causados pelo  $\text{SO}_x$  levaram vários países, e entre eles o Brasil, a restringirem suas emissões. Uma das estratégias adotadas por estes países consiste na remoção do enxofre do petróleo antes da combustão <sup>3,5,6</sup>. No caso do carvão, os compostos orgânicos de enxofre (do inglês, *Organic Sulfur Compounds* - OSC) geralmente não são removidos, enquanto que na petroquímica são empregados processos de dessulfurização.

As principais formas de compostos orgânicos de enxofre no petróleo e carvão são os tiofenos ligados a anéis aromáticos e denominados heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos (do inglês, *polycyclic aromatic sulfur heterocycles* - PASH),<sup>7,8</sup> que consistem principalmente em benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) alquilados. A remoção dos PASH no petróleo e carvão é uma tarefa desafiadora, especialmente quando se trata de espécies recalcitrantes a dessulfurização, como os dibenzotiofenos 2,6- e 4,8-DBT<sup>9,10</sup>.

Os PASH são análogos aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH)<sup>5,7</sup> e do ponto de vista analítico, não há nenhum método conhecido que seja totalmente satisfatório para separação entre os PASH e os PAH para estas matrizes. Além disso, há o problema do grande número de isômeros alquilados de PASH, que torna a separação e identificação destes compostos um desafio analítico ainda maior. Vencer este desafio é importante para que se possa conhecer a natureza destes sulfurados e, conseqüentemente, diminuir a presença de OSC nestes combustíveis.

O desenvolvimento e aplicação de novas abordagens para o preparo, fracionamento e análise cromatográfica de frações provenientes de petróleo e carvão consiste em um desafio analítico importante e de difícil equacionamento, visto que estes componentes se encontram em matrizes complexas e estão presentes em grande variedade molecular e baixa concentração. Estas características aumentam a probabilidade de coeluições entre analito/analito e entre analito/interferentes da matriz. Além disso, a importância destes compostos do ponto de vista ambiental e toxicológico implica em uma maior ênfase analítica na sua separação. Em face das limitações da cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (do inglês, *One Dimensional Gas Chromatography with Quadrupole Mass Spectrometry Detector* - 1D-GC/qMS), considera-se que o emprego da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de massas de tempo de voo (do inglês, *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography* - GC×GC/TOFMS) pode trazer avanços analíticos no que tange à elucidação de um maior número de OSC nestas matrizes, visto que GC×GC pode resultar em maior capacidade de pico, maior sensibilidade, resolução, possibilidade de formação de estruturação na disposição dos picos cromatográficos no espaço cromatográfico, com conseqüente ganho de informação analítica.

Este trabalho objetiva a separação e identificação tentativa de OSC encontrados nas matrizes carvão e petróleo, tanto no que diz respeito à separação dos OSC de interferentes, como também no que tange à separação dos OSC uns dos outros. Para tanto fez-se uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOFMS) juntamente com a cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (1D-GC/qMS) a fim de verificar o potencial da primeira, comparativamente à segunda, para a separação, detecção e identificação de OSC em alcatrão e betume de carvão mineral e gasóleo pesado (GOP). Para o carvão várias técnicas de tratamento (extrações e pirólise) da fração orgânica foram empregadas. No caso do GOP, métodos de pré-fracionamento e fracionamento foram comparados e uma fase estacionária foi modificada, caracterizada e aplicada neste trabalho.

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

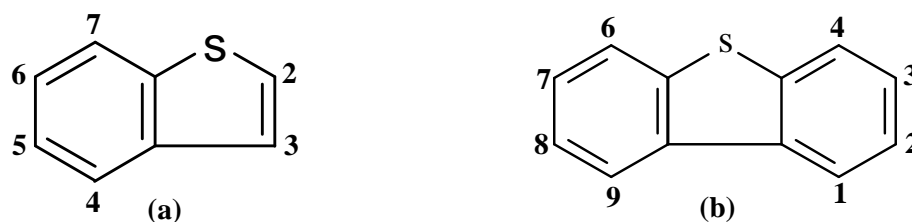
### 2.1 COMPOSTOS SUFURADOS EM PETRÓLEO E CARVÃO

O enxofre orgânico pode estar presente no petróleo e carvão principalmente na forma de sulfetos, dissulfetos, tiofenos (T), naftotiofenos (NF), benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) e naftobenzodiofenos (NBT) <sup>11,12</sup> alquilados ou não, conforme **Anexo A**.

Na área da Química, em linguagem coloquial, a expressão hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAH) tem sido usada há tanto tempo que alguns autores utilizam esta denominação para todos os compostos aromáticos policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Compounds* - PAC). Para o caso dos compostos que contêm heteroátomos no ciclo, além de carbono e hidrogênio, esta denominação é imprópria. Neste caso, são chamados de heterociclos aromáticos policíclicos, que contêm ou não PAH substituídos <sup>13</sup>. Neste trabalho, a expressão PAH será utilizada somente para os hidrocarbonetos.

A designação compostos orgânicos de enxofre (do inglês, *Organic Sulfur Compounds* - OSC) será utilizada neste trabalho abrangendo todas as formas possíveis de enxofre (PASH ligados ou não a outros heteroátomos, SPAC, compostos de enxofre alifáticos, etc.) presentes no petróleo e no carvão.

Compostos contendo um átomo de enxofre em um anel aromático são derivados de tiofenos e são chamados Heterociclos Sulfurados Aromáticos Policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles* - PASH). Conceitualmente podem ser derivados de PAH, substituindo-se um ou mais dos anéis benzênicos por um anel tiofeno que é outra maneira de dizer que uma função –CH=CH– foi substituída por um átomo de enxofre, que faz parte do sistema aromático. O mais simples membro desta classe de compostos é o benzotiofeno (**Figura 1a**), que corresponde ao PAH naftaleno <sup>13</sup>.



**Figura 1.** Estruturas e posições numeradas do benzotiofeno (a) e do dibenzotiofeno (b).

Quanto mais anéis são acrescentados, maior o número de isômeros possíveis, mesmo para PASH que contêm apenas um átomo de enxofre. Os PAH de três anéis, fenantreno e antraceno são equivalentes ao dibenzotiofeno (**Figura 1b**) e aos três isômeros naftotiofenos (**Anexo A**, nº 16, 17, 18). Para PAH e PASH de quatro anéis, existem cinco e treze isômeros, respectivamente <sup>14</sup>. Além disso, a introdução de um átomo de enxofre leva à perda de simetria relativamente ao composto de origem, o que significa que existem mais átomos de carbono não-equivalentes e, conseqüentemente, mais isômeros possíveis para os PASH do que para PAH. Por exemplo, há apenas dois metil-naftalenos, mas seis metil-benzotiofenos (**Anexo A**, nº 10); oito PAH de três anéis ligados a uma metila, mas 28 PASH com três anéis e uma metila <sup>14</sup>.

O grande número de isômeros é uma das razões pelas quais a análise de PASH pode ser considerada mais difícil do que para PAH. Outras razões incluem a baixa concentração destes compostos na maioria dos combustíveis fósseis. Algumas exceções podem ocorrer, como por exemplo, no petróleo do campo de Kirkuk, no Iraque, onde a concentração de DBT é superior à de fenantreno <sup>15</sup>. Sabe-se que as propriedades físico-químicas dos PASH se assemelham muito às dos PAH, o que pode levar à coeluição destes compostos em detectores universais, havendo, portanto a necessidade de utilização de etapas de fracionamento ou uma análise cromatográfica de alto poder de resolução para que se promova a separação destes compostos <sup>16,17</sup>. Em muitos casos, estes fatos, agregados à inerente complexidade dos combustíveis fósseis, aumentam a dificuldade da abordagem analítica, resultando na necessidade de utilização de etapas de preparação e fracionamento da amostra, de fases estacionárias seletivas para as análises cromatográficas e de detectores sensíveis e seletivos <sup>16,18,19</sup>.

As principais fontes de PASH são os combustíveis fósseis (fontes petrogênicas) e a combustão (fontes pirogênicas) <sup>17</sup>. De modo geral, os PASH não são incluídos nas determinações de rotina ou mesmo em trabalhos de pesquisa que realizam análise de PAH, uma vez que estas determinações tendem a ignorar outros PAC que não sejam os 16 PAH indicados como poluentes prioritários, pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Enquanto as amostras petrogênicas são bem investigadas, as resultantes de fontes pirogênicas não foram tratadas na mesma medida de profundidade. O tratamento térmico da matéria orgânica em condições pobres de oxigênio, como a pirólise, pode levar à formação de PASH <sup>20</sup>. PASH também foram identificados em residências privadas incendiadas <sup>21</sup>.

Devido às exigências legais, referentes à diminuição dos níveis de enxofre no petróleo e seus derivados, aumenta o incentivo para a identificação e quantificação de compostos orgânicos sulfurados, especialmente das espécies recalcitrantes <sup>22</sup>. A redução do limite para a concentração de enxofre em combustíveis utilizados no transporte desde janeiro de 2009 é de 10 mg Kg<sup>-1</sup> na União Européia e de 15 mg Kg<sup>-1</sup> nos Estados Unidos <sup>22,23</sup>. No Brasil, a resolução n° 42 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) publicada em 2009 <sup>24</sup> estabeleceu a redução do teor de enxofre para 10 mg Kg<sup>-1</sup> no diesel a partir de 2013 e a resolução n° 38 da ANP <sup>25</sup> estabeleceu as especificações da gasolina com limite máximo de 50 mg Kg<sup>-1</sup> de enxofre a partir de janeiro de 2014. Apesar de muitas formas de enxofre serem facilmente reduzidas através de hidrotreatamentos, como é o caso dos compostos sulfurados alifáticos, muitos PASH são recalcitrantes.

A literatura científica relata a presença de compostos resistentes a processos de hidrodessulfurização (do inglês, *Catalytic HydroDesulfurization* - HDS). Dentre estes, pode-se citar os PASH que apresentam impedimento estérico ao ataque catalítico, como o caso dos DBT substituídos na posição 4,6-dimetil-DBT <sup>7</sup>(**Anexo A**, n° 22), e compostos com maior peso molecular, como hexahidrodibenzotiofenos polisubstituídos (**Anexo A**, n° 30) <sup>8,10,22</sup>.

A remoção de enxofre de óleo cru e seus derivados é uma tarefa desafiadora, especialmente quando se trata de petróleos densos ou de frações cuja faixa de ponto de ebulição é alta (> 340 °C), os quais contêm maior percentual de heteroátomos e cuja exploração tem se tornado cada vez mais comum devido à alta demanda por energia proveniente de petróleo <sup>26</sup>.



Pouco se sabe sobre os efeitos cancerígenos e mutagênicos dos PASH comparado aos PAH. Alguns representantes são conhecidos por serem biologicamente muito ativos<sup>8</sup>. Fenantrobentotiofeno[4,5-*bcd*] (**Anexo A**, nº 37) foi descrito como sendo mais cancerígeno do que o benzo[*a*]pireno<sup>8</sup>, no entanto, esta área permanece bastante inexplorada.

Em geoquímica orgânica, a concentração de PASH e seus alquil derivados servem de informação sobre parâmetros importantes, como por exemplo, a respeito da maturidade de um petróleo bruto<sup>27,28</sup>. A razão entre metil-dibenzotiofenos (concentração do 1-MeDBT em relação ao 2+3 e 4-MeDBT) (**Anexo A**, nº 21) foi introduzida como um parâmetro de fácil medida e tem demonstrado boa correlação com a maturidade de óleos brutos<sup>28,29</sup>. O 1-MeDBT (termodinamicamente mais estável) é enriquecido em relação ao 2+3 e 4-MeDBT (menos estáveis) durante o processo de maturação de um óleo. Esta informação é usada como um indicador para a profundidade do petróleo onde a razão 1-Me-DBT/outras MeDBT varia sistematicamente com a profundidade<sup>30 31</sup>.

A identificação da fonte de um vazamento de óleo pode ser facilitada através de uma correlação entre o perfil cromatográfico dos PASH de uma amostra proveniente do vazamento e aquele de uma amostra da fonte suspeita. Embora se saiba que dibenzotiofenos são degradados microbiana<sup>32,33</sup> e fotoquimicamente<sup>34</sup> no meio ambiente, esses processos são bem mais lentos do que para os PAH correspondentes e, portanto, os compostos heterociclos aromáticos policíclicos de enxofre podem ser uma classe de compostos mais útil para estes estudos. Os PASH também são utilizados nos casos em que padrões de biomarcadores de outras classes de compostos são muito semelhantes para diferenciar entre petróleos diferentes<sup>30</sup>.

Os PASH podem ser usados como traçadores da poluição do ar nas cidades<sup>35</sup>. O perfil dos PASH nas partículas de ar varia significativamente, de acordo com a direção do vento, quando diversas fontes de poluição do ar foram analisadas: em uma direção, emissões de coqueria predominaram (com uma razão alquil dibenzotiofeno/dibenzotiofeno menor) e quando a direção do vento foi diferente da anterior, emissões de diesel prevaleceram (com uma razão alquil dibenzotiofeno/dibenzotiofeno maior). Tais estudos de distribuição de origem são de grande importância em termos ambientais. No diesel, devido a HDS, os compostos

presentes são os recalcitrantes (alquilados), no caso das emissões geradas pela queima do carvão não há HDS.

Os exemplos apresentados acima mostram algumas das muitos estudos referentes aos PASH. Estes estudos, associados aos recentes progressos nos procedimentos analíticos para investigação de PASH em várias matrizes permitem prever um número ainda maior de investigações para os PASH no futuro.

PASH ligados a outros grupos como hidroxila ou amino também podem ser encontrados em combustíveis fósseis. Aminodibenzotiofenos foram identificados em amostras de alcatrão <sup>36,37</sup>. A análise destes compostos é relevante por causa da mutagenicidade significativamente maior de 2- e 3-aminodibenzotiofeno do que a de benzo[*a*]pireno <sup>36</sup>. Em uma amostra de óleo comercial, azadibenzotiofenos, azanaftotiofenos e seus derivados, 1-metil e 2-metil alquilados foram encontrados. Além de azafenantro [4,5-*bcd*] tiofenos e azanaftobenzotiofeno <sup>38</sup>, PASH ligados a oxigênio são mais raramente encontrados, tendo sido identificados em petróleos brutos <sup>39</sup>.

Outra classe de compostos de enxofre são os compostos aromáticos policíclicos sulfurados (do inglês, *Sulfur Containing Polycyclic Aromatic Compounds - SPAC*), nos quais o átomo de enxofre se encontra fora do anel aromático. Exemplos de SPAC são os sulfetos e tióis (**Anexo A**, nº 1, 2, 3). Os SPAC são investigados juntamente com os PASH, porém, raramente são identificados, devido a sua forte retenção na fase estacionária, durante a etapa de fracionamento.

A presença do enxofre, independente da forma, é indesejável devido a liberação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em processos de combustão <sup>3</sup>. O SO<sub>2</sub> é um dos principais poluentes atmosféricos, sendo responsável pelas chuvas ácidas, que provocam a acidificação do solo e da água e, conseqüente, alteração na biodiversidade. O reino vegetal é bastante sensível ao SO<sub>2</sub>, visto que plantas expostas a concentrações de apenas 1 a 2 mg kg<sup>-1</sup> sofrem graves danos em poucas horas. No caso do ser humano, o SO<sub>2</sub> tem potenciais efeitos danosos ao organismo, pois concentrações de 1,2 mg m<sup>-3</sup> em ambientes fechados provocam constrições no sistema respiratório de pessoas saudáveis <sup>4,40</sup>. Além disso, uma das estratégias para diminuir os níveis de emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera consiste na remoção do enxofre do carvão, petróleo e derivados antes da combustão.

Trabalhos detalhados sobre caracterização e identificação de OSC por cromatografia gasosa (do inglês, *Gas Chromatography* - GC) em carvão mineral não são comuns na literatura <sup>41-43</sup>. Os estudos existentes dizem respeito às variáveis de processo envolvidas na pirólise de carvão mineral <sup>44-47</sup>. No entanto, assim como no caso do petróleo, estes compostos podem impactar significativamente a utilização do carvão, devido às suas implicações no processamento e no meio ambiente <sup>48</sup>. Ainda não existe uma legislação específica limitando a concentração de OSC no carvão <sup>49</sup> e os processos de dessulfurização aplicados são eficientes para remoção de enxofre inorgânico, pirítico (pirita, FeS<sub>2</sub>) e sulfático (sais sulfatados de cálcio, magnésio e ferro), mas não para a retirada de enxofre orgânico <sup>50</sup>. Técnicas mais eficientes de dessulfurização do enxofre orgânico encarecem demasiadamente o tratamento do carvão e não atingem uma completa dessulfurização da matriz. Além disso, carboníferas brasileiras não realizam processos de dessulfurização para os OSC <sup>51</sup>

Assim, percebe-se que a caracterização e identificação dos compostos orgânicos de enxofre no carvão é de grande importância, já que um processo econômico e eficaz para completa remoção de compostos sulfurados ainda não foi encontrado e aplicado na prática <sup>50</sup>. A presença destes sulfurados inibe uma maior utilização do carvão, devido à recalcitrância dos mesmos, pois durante a queima do carvão em processos termelétricos ou durante seu uso como insumo nas indústrias, ocorre liberação de SO<sub>x</sub> para a atmosfera, (90% na forma de SO<sub>2</sub> e 10% na forma de SO<sub>3</sub>) <sup>52</sup>. Além disso, a emissão de SO<sub>x</sub> pode causar muitos danos à saúde humana, como doenças do sistema respiratório (asma, bronquite, enfisema pulmonar, pneumoconiose) <sup>43</sup>, entre outros impactos negativos, como a corrosão de estruturas metálicas.

A ênfase deste trabalho encontra-se na busca de soluções analíticas para separação de compostos orgânicos de enxofre encontrados nas matrizes carvão e petróleo, onde dois desafios estão implícitos: a separação das classes de OSC de interferentes (principalmente PAH) e a separação dos OSC uns dos outros. Essas duas tarefas, evidentemente, envolvem técnicas analíticas diversas, as quais serão abordadas.

## **2.2 CARVÃO MINERAL**

O carvão mineral é um combustível fóssil, sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares que, por sua vez, resultaram em uma complexa mistura heterogênea formada principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio e por menores quantidades de enxofre e nitrogênio<sup>53</sup>. Compostos inorgânicos também estão presentes no carvão, principalmente nas cinzas, após o processamento do carvão.

Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo, a longo prazo, a mais importante reserva energética mundial<sup>49,54</sup>. No que se refere à composição da matriz energética global, o carvão fica abaixo apenas do petróleo.

Fundamental para a economia mundial, o carvão é maciçamente empregado em escala planetária, principalmente na geração de energia (64%), na produção de aço (33%) e, em menor proporção (3%), em outros segmentos, como por exemplo, na indústria cimenteira<sup>55</sup>. Na siderurgia é utilizado o carvão coqueificável, um carvão mais nobre com propriedades aglomerantes.

No Brasil, existem vastos depósitos de carvão, principalmente na parte sul, onde noventa por cento da produção de carvão é utilizada para geração de energia<sup>1</sup>. De um modo geral, o teor de enxofre é menor e contém maior conteúdo de matéria orgânica, da região norte para a região sul. O carvão produzido no estado do Paraná pode conter até 10% de enxofre e 36% de matéria orgânica. No carvão do estado de Santa Catarina, o teor de matéria orgânica é de 40% e o de enxofre cerca de 3%; já no Rio Grande do Sul, o teor médio de enxofre é 0,5% e o de matéria orgânica é 52%.

### **2.2.1 Classificação do carvão**

As variações no material vegetal e a extensão de sua decomposição determinam os distintos tipos petrográficos conhecidos como macerais. As diferenças no estágio de carbonificação (teor de carbono) atingido na seqüência

evolutiva são resultantes da ação de pressão e calor sobre a matéria orgânica durante o estágio geológico, resultando em aumento progressivo do teor de carbono e correspondente decréscimo no conteúdo de hidrogênio e oxigênio, os quais determinam a maturidade geológica do carvão, que é chamada de *rank*. De acordo com o aumento no teor de carbono, o *rank*, evolui, indo desde a turfa até o grafite, de acordo com a seguinte ordem: turfa ⇒ linhito ⇒ hulha ⇒ antracito ⇒ grafite.

A medida do *rank* é de grande importância na análise e classificação dos carvões para a posterior definição de sua forma de utilização. O *rank* é estabelecido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials* - ASTM) e se baseia nas análises elementar e imediata; no poder calorífico e no estudo das propriedades coqueificantes, conforme tabulado na **Tabela I**.

**Tabela I.** Classificação de carvões segundo a ASTM.

Classe	Grupo	Carbono fixo (%)		Matéria volátil (%)		Poder calorífico (Btu/lb)	
		≥	<	>	≤	≥	<
I - Antracito	1 - Meta antracito	98	-	-	2	-	-
	2- Antracito	92	98	2	8	-	-
	3 - Semi-Antracito	86	92	8	14	-	-
II - Betuminoso	1 - carvão betuminoso baixo volátil	78	86	14	22	-	-
	2 - carvão betuminoso médio volátil	69	78	22	31	-	-
	3 - carvão betuminoso alto volátil A	-	69	31	-	14.000	-
	4 - carvão betuminoso alto volátil B	-	-	-	-	13.000	14.000
	5 - carvão betuminoso alto volátil C	-	-	-	-	11.500	13.000
						10.500	11.500
III – Sub-Betuminoso	1 - carvão sub-Betuminoso A	-	-	-	-	10.500	11.500
	2 - carvão sub-Betuminoso B	-	-	-	-	9.500	10.000
	3 - carvão sub-Betuminoso C	-	-	-	-	8.300	9.500
IV - Linhito	1 – linhito A	-	-	-	-	6.300	8.300
	2 – linhito B	-	-	-	-	-	6.300

Fonte: Annual Book of ASTM Standards.<sup>56</sup>

Os carvões brasileiros são classificados como de baixo *rank*, não apresentando características coqueificantes, tendo baixo teor de carbono fixo e elevado teor de cinzas.

A solubilidade do carvão em solventes orgânicos também está estreitamente relacionada com o seu *rank* e decresce com o aumento do grau de carbonificação<sup>57</sup>. Estudos de solubilidade feitos por Van Krevelen<sup>57</sup> mostram que, à medida que a carbonificação prossegue, a fração potencialmente solúvel do carvão decresce, tendendo a zero quando o teor de carbono é de aproximadamente 92% e que certos solventes tem efeito ótimo de extração em um grau específico de carbonificação.

## 2.2.2 Constituição química do carvão

A composição elementar do carvão é obtida através da análise imediata e a **Tabela II** apresenta esta composição para amostras de carvão de diferentes *ranks*<sup>58</sup>.

**Tabela II.** Composição elementar de amostras de carvão de diferentes *ranks*.

amostra	Elemento (%) <sup>*</sup>				
	C	H	O	N	S
Meta antracito	97.9	0.21	1.7	0.2	-
Antracito	95.9	0.89	1.8	0.3	1.8
Semiantracito	90.5	3.9	3.4	1.5	0.7
Betuminoso baixo volátil	90.8	4.6	3.3	0.7	0.6
Betuminoso médio volátil	89.1	5.0	3.6	1.7	0.6
Betuminoso alto volátil A	78.5	5.3	13.9	1.5	0.8
Betuminoso alto volátil B	72.3	4.7	21.0	1.7	0.3
Betuminoso alto volátil C	70.6	4.8	23.3	0.7	0.6
Linhito	70.6	4.7	23.4	0.7	0.6

<sup>\*</sup> base seca, livre de cinzas

Fonte: Coal Conversion Technology<sup>58</sup>

Observa-se, pela **Tabela II** que carbono e hidrogênio são os principais elementos encontrados no carvão, entretanto, heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre também estão presentes. A sobreposição de valores de concentração de carbono, hidrogênio e oxigênio pode ocorrer para carvões de *ranks* adjacentes <sup>59</sup>.

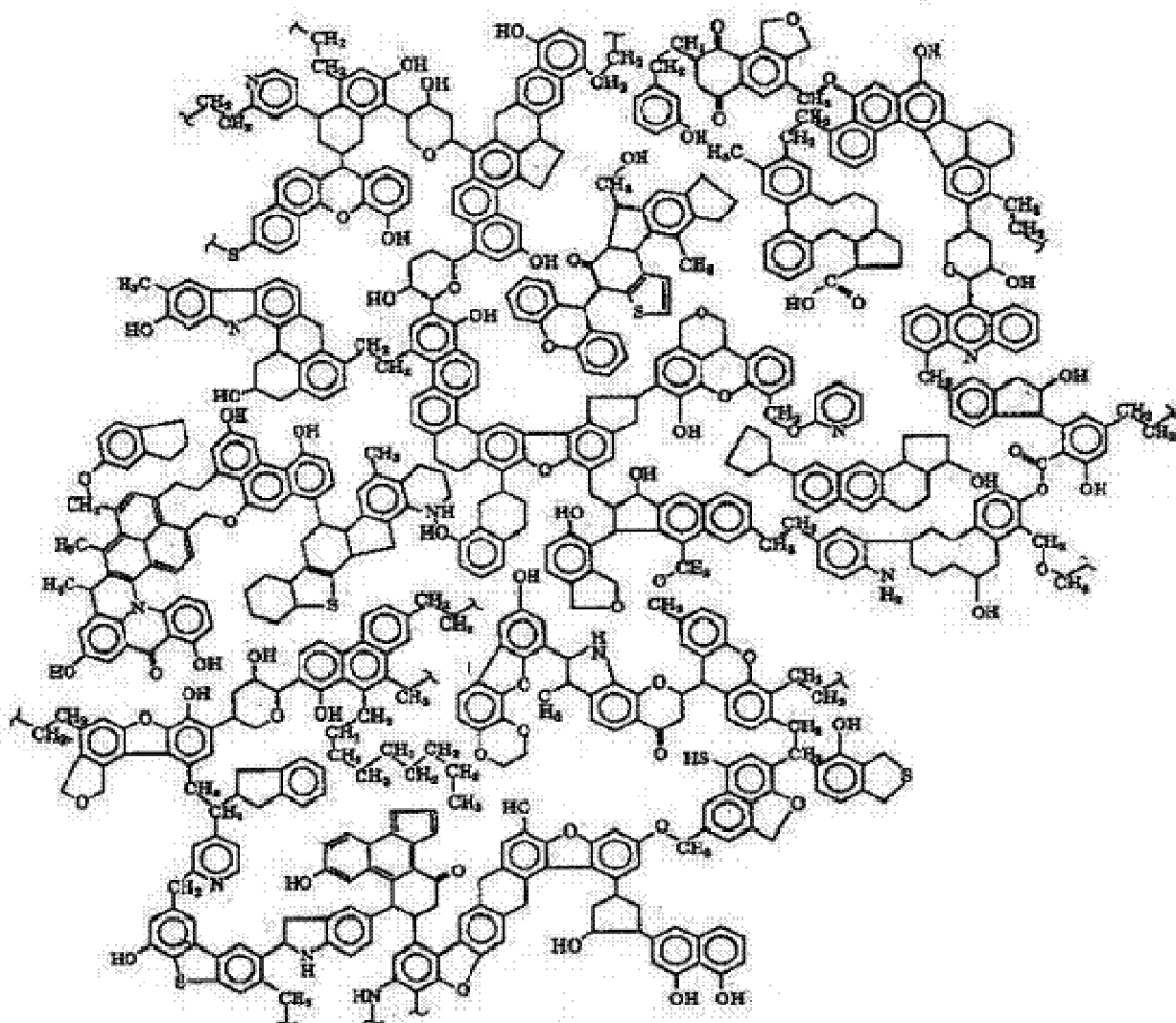
A matéria mineral é comum a todos os tipos de carvões e geralmente inclui argilas, quartzo, carbonatos e sulfetos. Argilas são aluminossilicatos hidratados com uma fórmula geral  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$  e atuam como fonte de grande variedade de metais no carvão. Quanto aos carbonatos, podem ser citados  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $FeCO_3$ , etc.

Compostos orgânicos de oxigênio se apresentam em diferentes formas, sendo que as principais funções encontradas são fenóis, ácido carboxílicos, hidroxilas, carbonilas, éteres e heterociclos de oxigênio <sup>60</sup>. O nitrogênio ocorre no carvão geralmente na forma de estruturas heterocíclicas <sup>61</sup>, e o enxofre tanto na forma orgânica quanto inorgânica. As formas de enxofre inorgânico são pirítico (pirita,  $FeS_2$ ) e sulfático (sais sulfatados de cálcio, magnésio e ferro), sendo aproximadamente 60 % destes retido no coque. O enxofre orgânico é liberado na matéria volátil e líquida (alcatrão) <sup>53</sup>. Compostos orgânicos de enxofre ocorrem dentro da estrutura do carvão principalmente na forma de sulfetos, sulfetos cíclicos, tióis e tiofenos. Enxofre elementar também pode estar presente <sup>62</sup>.

De um modo geral, o enxofre inorgânico está presente em maior quantidade e, geralmente, pode ser removido por métodos físicos. Os OSC não são removidos por processos físicos, visto que se encontram intrinsecamente ligados à matriz orgânica, na forma de estruturas complexas, grande parte ainda não caracterizada. Além dos efeitos nocivos já descritos, os OSC diminuem consideravelmente a qualidade do carvão e, conseqüentemente, seu valor agregado. Assim, a caracterização individual dos OSC serve como informação para o desenvolvimento de estratégias efetivas de dessulfurização, com vistas à utilização mais eficiente e extensiva de carvões com alto teor de enxofre, presentes em várias partes do mundo, dos quais nenhum recebeu ainda uma utilização industrial eficiente <sup>63</sup>. Há trabalhos descritos na literatura dedicados a este aspecto, porém, um processo eficaz e comercialmente viável está ainda sob investigação.

### 2.2.3 Estrutura do carvão

A estrutura do carvão influencia o seu comportamento em processos tais como pirólise e combustão, uma vez que o rearranjo molecular do carvão varia de acordo com a temperatura da reação, com a razão de aquecimento, com a dimensão das partículas, com a concentração de oxigênio e com o grau de carbonização do carvão<sup>64</sup>. Costuma-se tratar o carvão como um material polimérico de massa molecular muito alto. Mas a estrutura exata do carvão é desconhecida, devido à sua natureza extremamente complexa, variável e heterogênea. A **Figura 2** mostra uma fórmula estrutural que pode ser tomada como uma representação de um carvão betuminoso<sup>65</sup>.



**Figura 2.** Estrutura hipotética de um carvão do tipo betuminoso<sup>65</sup>.



A fórmula estrutural da **Figura 2** representa, essencialmente, uma estrutura “média” e está em conformidade com a análise elementar, aromaticidade, quantidade e tipo de grupos funcionais presentes em uma amostra de carvão <sup>66</sup>.

Segundo Larsen <sup>67,68</sup>, o carvão é uma rede de *clusters* covalentemente ligados. Os *clusters* são definidos como aglomerados de compostos constituídos por anéis aromáticos fundidos, onde vários grupos funcionais estão ligados. Estes aglomerados são mantidos juntos por meio de ligações de hidrogênio, cadeias laterais alifáticas, ligações éter, etc. A compreensão da exata estrutura do carvão ainda requer amplo esforço de pesquisa. <sup>69</sup>

## 2.2.4 Técnicas de Extração aplicadas a carvão

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, como a pirólise. Neste caso, ocorre a ruptura de muitas ligações e a conseqüente formação de produtos que, possivelmente, não existiam na matriz original. Por outro lado, se o processo de extração for mais brando, os compostos extraídos serão apenas aqueles que se acham fracamente ligados na matriz carbonosa e este produto final é chamado de **betume** <sup>70</sup>.

A escolha entre estes dois tipos de procedimentos de extração está ligada aos objetivos do trabalho, 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 no estudo da composição original da matriz, 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 e/ou formados durante a pirólise <sup>55</sup>.

Entre os processos de extração com solventes destacam-se a extração com Soxhlet, ultra-som, fluido supercrítico e extração acelerada com solventes. O material orgânico obtido é 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 ao final do processo. Há poucos trabalhos na literatura referentes à extração de OSC de carvão. Soxhlet<sup>71-74</sup> e SFE<sup>41,42,75</sup> são os processos mais utilizados. Apresenta-se a seguir uma descrição das técnicas de extração para carvão, as quais foram empregadas neste trabalho.

#### **2.2.4.1 Extração assistida por ultra-som**

A extração assistida por ultra-som (US) é um processo que utiliza a energia das ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior à capacidade auditiva do ouvido humano, as quais provocam variação na pressão do líquido, gerando a cavitação<sup>76</sup>.

A ciência do US pode ser dividida em duas áreas: alta e baixa potência. O US de alta potência causa permanente mudança física e química, pois produz cavitação nos líquidos, aquecimento, ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás. Envolve três estágios: formação de núcleos de cavitação (bolhas de ar próximas das superfícies irregulares de pequenas partículas sólidas presentes); crescimento de bolhas e violenta implosão. As ondas sonoras de baixa potência, com frequência maior que 20 kHz, são usadas na engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos<sup>77</sup>.

Existem, basicamente, dois tipos distintos de aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras para fins analíticos: o banho e a sonda. O banho pode ser caracterizado como um recipiente metálico onde um gerador de frequência é preso diretamente no fundo deste recipiente e a energia ultra-sonora é transmitida através de um líquido. Neste caso, há muita dispersão de energia ultra-sônica e, portanto, menor influência nos sistemas reacionais. A sonda é teoricamente mais eficiente, pois, além da fonte geradora, possui uma ponta metálica (sonda), na qual se encontra fixado o transdutor, em contato direto com o sistema reacional<sup>78</sup>.

Em alguns casos, a extração por US é uma alternativa rápida, econômica e eficiente, quando relacionada às técnicas convencionais de extração como as obtidas com o extrator Soxhlet<sup>70,79</sup>. Apresenta ainda como vantagens o menor

consumo de solventes e a possibilidade de utilização para uma ampla faixa de tamanho de amostra. Apesar das inúmeras vantagens desta técnica, ela tem sido pouco utilizada para extração de betume do carvão<sup>80-86</sup>.

Zhao e colaboradores<sup>87</sup> verificaram a eficiência do banho ultra-sônico em carvões, variando o tamanho de partícula, concentração de enxofre, massa, tempo de extração, temperatura e energia ultra-sônica. Observaram que quanto maior o valor de cada um destes parâmetros, maior o rendimento obtido. Zaid<sup>88</sup> testou o uso de US combinado com hidróxido de sódio para verificar a eficiência na dessulfurização de amostras com diferentes teores de carvão, obtendo uma redução de 13 a 22% de enxofre total. Segundo o autor, maiores rendimentos poderiam ser obtidos com a utilização de amostras com menor granulometria.

#### **2.2.4.2 Extração acelerada com solvente**

Extração acelerada com solvente (do inglês, *Accelerated Solvent Extraction* - ASE) ou extração com líquido pressurizado (do inglês, *Pressurized Liquid Extraction* - PLE) é um processo que difere dos tradicionais, como US e Soxhlet, porque utiliza solvente em elevada temperatura e pressão, aplicadas à célula de extração, que contém uma determinada quantidade de amostra sólida ou semi-sólida<sup>89</sup>. Após a extração, o extrato é liberado através da passagem de gás inerte (N<sub>2</sub> ultra puro) e a amostra é lavada com uma quantidade definida do mesmo solvente usado na extração. O extrato e o líquido de lavagem são coletados em um frasco apropriado. O processo de extração é realizado a temperaturas que excedem o ponto de ebulição do solvente, o que implica na manutenção de alta pressão na célula de extração para conservar o solvente no estado líquido. A elevada temperatura aumenta a solubilidade, razão da difusão e transferência de massa, uma vez que a viscosidade e a tensão superficial dos solventes são menores do que à temperatura ambiente. As fortes interações entre o soluto e a matriz, causadas por forças de van der Waals, pontes de hidrogênio e interações de dipolo entre as moléculas do soluto e os sítios ativos da matriz são desfavorecidas, facilitando a extração<sup>90</sup>. A alta pressão melhora a penetração do solvente na matriz, o que também favorece a extração.

O uso da ASE apresenta como vantagens: redução no tempo de extração, automatização, facilidade de operação, extração de compostos termicamente degradáveis, possibilidade de uso de um único solvente ou mistura de solventes, redução significativa na quantidade de solvente utilizada e alta reprodutibilidade dos parâmetros de extração (temperatura, pressão). O alto custo do equipamento pode ser considerado uma desvantagem desta técnica <sup>89</sup>.

Na literatura foram encontrados oito trabalhos aplicados ao carvão <sup>89,91-93 94-96</sup>. O único que aplicou ASE para a determinação de OSC foi desenvolvido por Bechtel e colaboradores <sup>97</sup>, os quais investigaram três carvões de classificação semelhante e diferentes teores de enxofre. A análise foi realizada por GC/MS e os teores de DBT contribuíram para caracterizar os carvões como sendo de diferentes formações.

#### **2.2.4.3 Extração sólido-líquido a baixa temperatura**

A extração sólido-líquido a baixa temperatura (do inglês, *Solid-Liquid Extraction with Low Temperature – SLE-LT*) proporciona a extração dos analitos e a limpeza dos extratos simultaneamente. Esta técnica consiste em colocar a amostra líquida ou sólida em contato com um solvente menos denso que a água e com ponto de fusão abaixo de -20°C. O sistema é agitado e levado ao congelador. Após um determinado período de tempo, a amostra congela e o solvente orgânico, ainda na fase líquida, é separado e analisado por cromatografia gasosa <sup>98</sup>.

A partição por abaixamento de temperatura foi usada no passado para isolar agrotóxicos em plantas e tecido animal <sup>99</sup>. Entretanto, a temperatura usada era muito baixa (-78°C), impedindo a utilização da técnica. Em 1997, Juhler <sup>100</sup> usou -10°C e extraiu organofosforados em matrizes gordurosas. Em 2001, Lentza-Rizoz e colaboradores <sup>101</sup> determinaram resíduos de agrotóxicos em óleo de oliva.

Goulart e colaboradores <sup>102</sup> desenvolveram uma metodologia simples e de baixo custo para análise de deltametrina e cipermetrina em leite. Este método permitiu determinar piretróides em leite por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas a temperatura de -18 °C. Posteriormente esta técnica foi aplicada para extração de piretróides em amostras de solo, passando a técnica a ser

denominada de SLE-LTP. Além das matrizes de solo e água <sup>103</sup>, tomate <sup>104</sup>, batata <sup>105,106</sup> e mel <sup>107</sup> também tiveram bons resultados.

A SLE-LT apresenta como vantagens: o baixo consumo de solventes, simplicidade e ausência de etapas de *clean-up*. Entretanto, a utilização desta técnica pode conduzir a baixas taxas de recuperação e comprometer análises quantitativas <sup>98,105</sup>.

Até o momento, a SLE-LT não foi aplicada a carvão. No entanto, as características da técnica parecem favorecer o uso também nesta área, principalmente se for combinada com ultra-som <sup>104</sup>.

#### 2.2.4.4 Extração com fluido supercrítico

A extração com fluido supercrítico (do inglês, *Supercritical fluid extraction - SFE*) é uma alternativa aos métodos convencionais de extração de analitos de matrizes sólidas, semi-sólidas e líquidas. Nesse processo, o solvente extrator está no estado supercrítico, isto é, tanto a pressão quanto a temperatura estão acima dos valores críticos. A temperatura mais alta, na qual um gás pode ser convertido em um líquido por aumento da pressão, é conhecida como temperatura crítica. A pressão crítica é a pressão mais alta em que um líquido é convertido a gás por aumento de temperatura <sup>108</sup>.

O fluido supercrítico possui propriedades únicas, intermediárias entre gases e líquidos, que dependem da pressão, temperatura e composição do fluido. A viscosidade de difusão destes fluidos é menor e o coeficiente de difusão é maior do que o dos líquidos, permitindo uma maior eficiência nas extrações. A densidade dos mesmos pode ser ajustada variando-se a pressão e a temperatura, proporcionando, assim, uma maior capacidade de dissolução de moléculas não-voláteis de alta massa molar. Por exemplo, o CO<sub>2</sub> supercrítico dissolve alcanos com 5 a 30 átomos de carbono <sup>109</sup>. Além disso, a alta difusibilidade do fluido supercrítico garante extrações rápidas.

A habilidade dos fluidos supercríticos em remover analitos de uma matriz depende do modo de extração (estático, dinâmico, estático-dinâmico), das

condições de extração (temperatura, pressão, tempo, massa, etc) e das relações matriz-analito-fluido extrator, tais como a solubilidade do analito no fluido extrator, a interação analito-matriz, e a porosidade da matriz <sup>110</sup>.

As principais vantagens da SFE estão relacionadas com a redução do uso de solventes orgânicos, baixa manipulação, menor geração de resíduos, redução do uso de vidraria, menor tempo de extração e possibilidade de acoplamento *on-line* SFE-cromatografia. Entre as desvantagens, o alto custo instrumental e a dificuldade de otimização das condições de extração, pois pequenas variações na composição da matriz requerem substanciais ajustes nos parâmetros de extração <sup>108,109</sup>.

Aplicações da SFE a carvão têm sido amplamente descritas na literatura científica, visto que vinte e seis trabalhos foram encontrados <sup>111-136</sup>. No que se refere a caracterização de OSC, Gryglewicz e colaboradores <sup>41,42,75</sup> testaram diferentes solventes e temperaturas de extração <sup>75</sup>, bem como etapas de fracionamento após a extração <sup>41</sup>. Melhores resultados foram obtidos com a mistura tolueno/tetrahidrofurano, a uma temperatura de 360°C seguido de fracionamento do extrato.

### 2.2.5 Pirólise

A pirólise é um processo de destilação destrutiva de substâncias orgânicas em uma atmosfera redutora <sup>137</sup>. O processo se realiza a temperaturas que variam entre 400-1100°C (pirólise a baixa e a alta temperatura) e gera quatro frações distintas: uma fração volátil, rica em hidrogênio (hidrocarbonetos leves, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O); líquidos condensáveis ou alcatrão (hidrocarbonetos aromáticos leves, como benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e outros); água (licor pirolítico) e uma fração sólida rica em carbono (coque ou semicoque, de acordo com o *rank*). O rendimento das frações é determinado por uma série de fatores como taxa de aquecimento, teor de matéria volátil presente no carvão, temperatura das reações, tempo de residência das partículas sólidas na zona de reação e tipo de reator empregado <sup>52,53</sup>.

A pirólise é considerada um processo comum a todas as outras formas de conversão do carvão (combustão, liquefação, gaseificação). No processo tradicional,

conhecido como pirólise lenta, a mesma se realiza a baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de residência. Este processo visa maximizar o rendimento de coque (do inglês, *coke*), e minimizar geração de alcatrão e gás. A pirólise rápida, por sua vez, é realizada a elevadas taxas de aquecimento e pequenos tempos de residência das fases gasosas e sólidas no reator. Como resultado deste processo são produzidos coque e gases. Depois de um rápido processo de resfriamento e posterior condensação, é obtido o alcatrão, que é uma mistura muito complexa de compostos <sup>138</sup>. O alcatrão pode ser destilado, produzindo quatro frações e um resíduo: a primeira fração contém benzeno, xileno, tolueno, e outras substâncias, a segunda fração contém naftaleno, ácidos e bases, a terceira fração é rica em creosoto e metil-naftalenos, a quarta fração destila quinolina, antraceno, fenantreno e carbazol e o resíduo final é chamado de *pitch* <sup>138</sup>. O alcatrão pode ser usado na indústria como matéria-prima para a produção de corantes, plásticos, fibras sintéticas, produtos farmacêuticos, solventes e produtos de carbono.

Apesar da maior parte do carvão brasileiro ser de baixo *rank*, ele se apresenta altamente reativo para processos de obtenção de combustíveis gasosos e alcatrão, sendo este último uma matriz de grande complexidade, o que dificulta a identificação de todos os seus numerosos componentes <sup>138</sup>.

## 2.3 PETRÓLEO

De maneira geral, o termo petróleo ou óleo cru, do inglês *crude oil*, é definido como uma complexa mistura de hidrocarbonetos, compostas na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, acíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de compostos nitrogenados, oxigenados e sulfurados, além de compostos inorgânicos como níquel e vanádio acumulada naturalmente em reservas subterrâneas <sup>139</sup>. No estado bruto, o petróleo acumulado em reservas subterrâneas tem pouquíssimas aplicações, para que seu potencial energético seja aproveitado, devendo ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

A caracterização adequada dos seus constituintes é uma informação indispensável para o planejamento e gerenciamento de todas as operações de

produção e refino de petróleo, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para sua produção nas fases primária e suplementar, seu transporte, refino e distribuição de seus produtos <sup>140</sup>.

### **2.3.1 Refino do petróleo**

Os processos de refino podem ser resumidamente agrupados em três diferentes finalidades: a separação, na qual ocorre a divisão do petróleo em frações com diferentes intervalos de destilação; a conversão para a produção dos derivados, usualmente por alteração do esqueleto carbônico ou da função química dos componentes e, por fim; o acabamento, que envolve as etapas de purificação para a remoção ou transformação dos contaminantes <sup>141</sup>.

Com relação aos processos de separação, a destilação é a principal unidade de processamento da refinaria, que fornece as frações básicas do refino. Através da destilação, o petróleo bruto é separado em diferentes temperaturas de ebulição, sendo um conjunto de componentes destilados em um determinado intervalo de temperaturas designado de fração <sup>139</sup>. Cada fração destilada é submetida a uma determinada unidade de processamento, a fim de que se obtenham as especificações finais para cada um dos diferentes produtos. Na **Figura 3** é possível observar os principais produtos resultantes do processamento do petróleo e as faixas de destilação das respectivas frações.

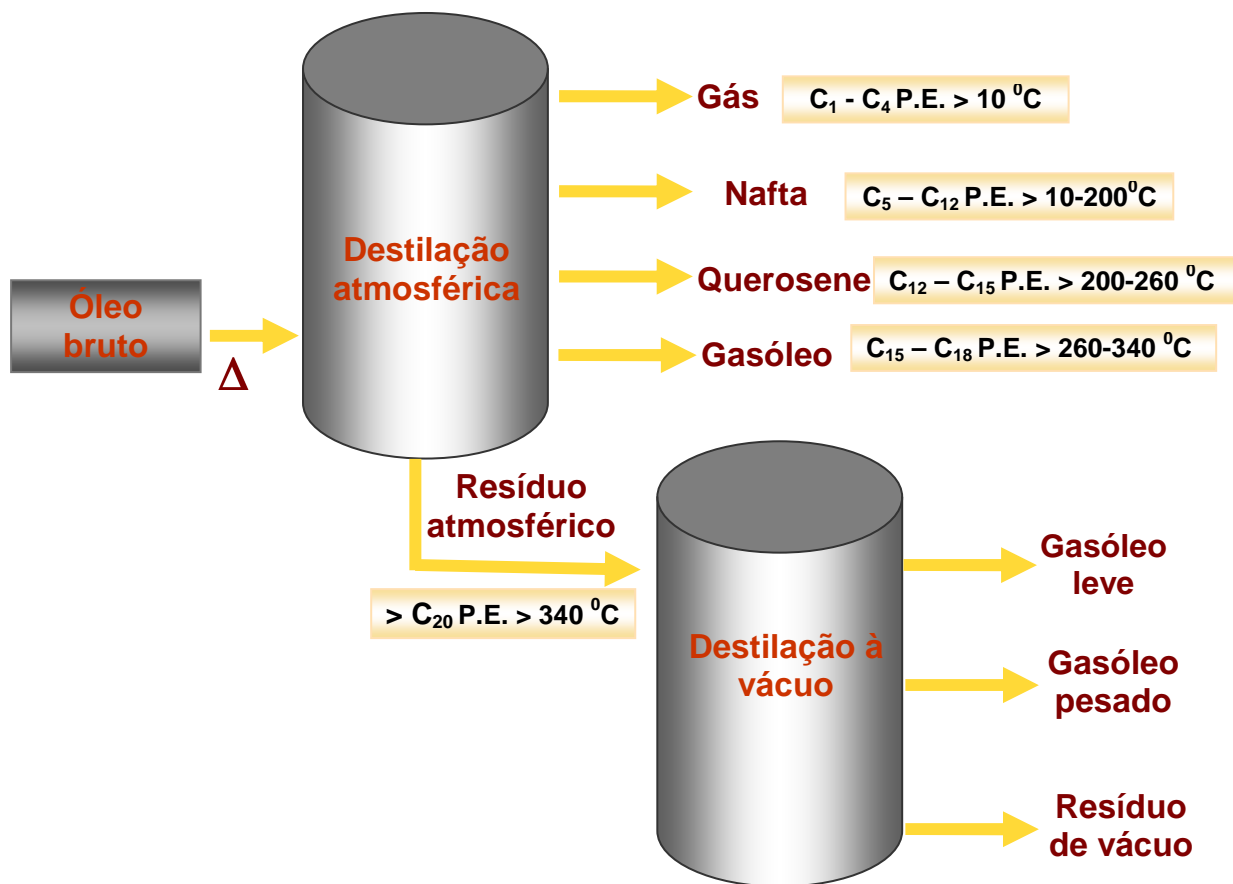
A destilação é dividida em duas etapas: a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. A destilação atmosférica é uma das etapas iniciais do processo de refino, onde essas frações são recolhidas por ordem crescente de densidade, à temperatura inferior a 340 °C. As mais leves são recolhidas na forma gasosa (nafta, querosene e gasóleo), no topo da torre de fracionamento. As frações intermediárias condensam no meio da torre e uma fração pesada, de alto ponto de ebulição, não chega a evaporar e é retida na base da torre de fracionamento, chamada de resíduo atmosférico (do inglês, *Atmospheric Residue* - ATR) <sup>142</sup>.

O resíduo atmosférico é rico em compostos pesados e é submetido a uma nova destilação sob pressão menor que a atmosférica, para evitar craqueamento térmico e serve de carga para a unidade de fracionamento à vácuo. Esta destilação



à vácuo permite a separação de outras frações como o gasóleo leve (do inglês, *Light Gas Oil* – LGO) e o gasóleo pesado (GOP) sendo o material restante, mais pesado, chamado de resíduo de vácuo (RV) <sup>139</sup>. O RV pode seguir três caminhos diferentes no processo de refino <sup>143</sup>. Uma opção é encaminhá-lo para a unidade de desasfaltação, onde, a partir da adição de solventes, é separado em óleo desasfaltado e resíduo asfáltico, sendo esta última fração mais pesada do que aquela que a originou.

O RV pode também ser misturado com diluentes para produzir óleo combustível. A terceira opção é encaminhar este resíduo como afluente da unidade de coqueamento retardado, onde os produtos finais são: coque, nafta, gasóleo leve e gasóleo pesado. A nafta e os gasóleos podem ser reprocessados para originar derivados de maior valor comercial. O resíduo de vácuo pode representar cerca de 15% do volume de petróleo processado, e esta proporção pode variar de acordo com a origem do petróleo.



**Figura 3.** Desenho esquemático das torres de destilação para obtenção das frações derivadas do petróleo

Fonte: modificado de Thomas, 2001<sup>144</sup>

### 2.3.2 Classificação e composição química do petróleo

As características do petróleo variam amplamente em função de suas condições geológicas de formação<sup>1</sup>. Para a caracterização do petróleo extraído das mais diferentes reservas distribuídas ao longo da superfície terrestre, propriedades físicas como a distribuição dos pontos de ebulição, densidade, viscosidade e composição química têm sido utilizadas para complementar a descrição e a classificação do petróleo. Vários sistemas de classificação são encontrados na literatura<sup>141,145 146</sup> com base em uma propriedade específica ou na combinação de mais de uma propriedade. As características economicamente relevantes para o processo de refino são a densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto predominante e o teor de enxofre<sup>141</sup>.

Quanto à densidade (ou gravidade específica), que significa a massa de líquido por unidade de volume a 15 °C e 101,325 kPa (unidade de medida em Kg cm<sup>-3</sup>), os diferentes tipos de petróleo são classificados segundo uma graduação que vai de leves (menos densos) a pesados (mais densos). Essa classificação é convencionada de acordo com as normas do Instituto de Petróleo Americano (do inglês, *American Petroleum Institute* - API), sendo por isso conhecida como “grau °API”<sup>141</sup>.

$$\text{°API} = \frac{(145,5)}{\text{Gravidade específica}} - 131,5 \quad (1)$$

A gravidade específica é a razão entre a densidade do material e a densidade da água à mesma temperatura. Quanto menor a densidade do petróleo, maior o grau API e maior o valor comercial do petróleo, pois com um tipo de petróleo de maior grau API é possível produzir, em princípio, uma parcela maior de derivados nobres, de elevado valor comercial, tais como a gasolina, o diesel e o gás liquefeito de petróleo (GLP).

O petróleo é formado essencialmente de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de heterocompostos, também chamadas de impurezas<sup>1</sup>, as quais podem conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e organo-metálicos<sup>1,143</sup>.

Sua composição química varia para cada fração, de campo para campo e até entre poços em um mesmo campo (de acordo com a idade da reserva e também a profundidade da extração), constituindo-se de uma matriz complexa de milhares de compostos <sup>147</sup>.

A proporção de hidrocarbonetos pode ser tão alta quanto 97% (m/m) para petróleos leves, mas, no caso de petróleos pesados, esta pode representar somente 50% (m/m), de maneira que a proporção de compostos contendo outros elementos, dentre eles os compostos sulfurados, é maior neste tipo de petróleo <sup>141</sup>. De acordo com a natureza dos hidrocarbonetos presentes, o petróleo pode ser classificado em três tipos principais: (1) parafínicos, em que predominam os hidrocarbonetos saturados; (2) naftênicos, que possuem hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis; e (3) aromáticos, contendo núcleos aromáticos como benzeno e naftaleno <sup>141</sup>. Os hidrocarbonetos parafínicos são mais comuns e, quando refinados, produzem frações de gasolina assim como os óleos do tipo aromático ou naftênico.

A análise elementar dos principais constituintes presentes no petróleo bruto (C, H, S, N, O e metais) é uma etapa importante para avaliação da qualidade do mesmo. Conforme dados disponíveis até o presente na literatura científica, as proporções destes constituintes variam, em geral, de acordo com os limites mostrados na **Tabela III**.

**Tabela III.** Proporção dos principais elementos químicos presentes no petróleo.

<b>Constituinte</b>	<b>Proporção (%)</b>
Carbono	83 a 87
Enxofre	0,05 a 6
Hidrogênio	10 a 14
Nitrogênio	0,1 a 2
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Ni e V)	< 1000 mg kg <sup>-1</sup>

Os valores apresentados podem variar em função da origem do petróleo.  
*Fonte:* Speight, 2001 <sup>141</sup>.

### 2.3.3 Compostos sulfurados no petróleo e derivados

A composição química do petróleo bruto ou de suas frações permite a compreensão e o estudo de formas de processamento mais eficientes, visando sempre o melhor aproveitamento deste recurso não renovável. Compostos sulfurados estão entre os mais importantes contaminantes encontrados no petróleo, sendo o enxofre o heteroátomo presente em maior proporção na quase totalidade dos petróleos <sup>30,148</sup>.

A qualidade e conseqüentemente o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. A determinação do tipo de estruturas dos compostos sulfurados nas frações pesadas e nos produtos do petróleo é importante devido à diminuição dos limites mínimos de enxofre exigidos nas regulamentações o que implica no conhecimento dos tipos de OSC. Dessa forma, a busca de métodos analíticos eficazes para separação e determinação das estruturas orgânicas sulfuradas presentes no petróleo não se restringe apenas às pesquisas acadêmicas na área da química analítica, mas tem, sobretudo, importância industrial e econômica <sup>13</sup>.

As condições durante a formação e maturação do reservatório podem provocar a existência preferencial de algumas formas e, dentre estas, destacam-se os sulfetos, os tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, além de estruturas contendo também nitrogênio e oxigênio e enxofre elementar, cuja ocorrência é rara <sup>141</sup>.

A classificação do petróleo, segundo seu teor de enxofre aponta para petróleo doce (do inglês, *Sweet Crude Oil*) e azedo (do inglês, *Sour Crude Oil*) <sup>1</sup>. São classificados como azedos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%; os quais têm seu valor comercial reduzido. A razão disto é que os compostos sulfurados são tóxicos e provocam envenenamento de catalisadores metálicos na indústria química, fatores estes que contribuem para maiores custos no processo de refino. Na gasolina, por exemplo, os compostos sulfurados como sulfetos, dissulfetos e tiofenos promovem a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos, além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. Enxofre livre apresenta corrosividade similar a dos anteriores. Ainda, mercaptanas <sup>149</sup> causam a

corrosão do cobre na presença de ar. No caso do diesel, a presença dos compostos sulfurados, além de aumentar o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que podem causar diversas avarias nos veículos e também a emissão de particulados <sup>150</sup>. No caso dos lubrificantes, um alto conteúdo de compostos sulfurados pode reduzir a resistência à oxidação, aumentar a decomposição de sólidos e, do ponto de vista ambiental, agrava a emissão de particulados. Em suma, petróleos com alto teor de enxofre são mais caros para refinar, pois exigem condições mais severas para a remoção do enxofre (maiores pressões de H<sub>2</sub> no hidrotreatamento, por exemplo).

Alguns dos compostos sulfurados sofrem reações térmicas em temperaturas relativamente baixas. No caso do enxofre elementar, em temperaturas próximas a 150 °C, em ambiente redutor ou na presença de hidrogênio, inicia-se a evolução de H<sub>2</sub>S. Acima de 260 °C, alguns compostos orgânicos sulfurados de peso molecular intermediário também podem liberar H<sub>2</sub>S<sup>141</sup>. No entanto, muitos OSC, de estruturas condensadas e elevado peso molecular, não reagem nem mesmo quando altas temperaturas são aplicadas nos processos de tratamento, <sup>151</sup> como na HDS, e tendem a se concentrar no resíduo de destilação, gerando problemas de reatividade e estabilidade térmica.

Existem muitos processos de dessulfurização reportados na literatura, que vão desde o emprego de bactérias <sup>152</sup> até uso de substâncias oxidantes <sup>148</sup>, entretanto, em geral, a HDS é o processo mais utilizado. Neste processo, a remoção de enxofre do petróleo bruto e de suas frações é conduzida a altas temperaturas, sob pressão de hidrogênio e com uso de catalisadores do tipo Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorrendo a conversão de compostos sulfurados a H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos <sup>153</sup>. A principal limitação do processo de HDS é que ele não é igualmente efetivo para todos os compostos sulfurados. Apesar de ser bastante eficaz para destilados de baixo e médio ponto de ebulição, a HDS não é eficiente para frações pesadas como GOP e RV. Tendo em vista as diferenças de reatividade dos vários OSC frente ao processo, em especial, para o caso dos compostos que apresentam anéis condensados e contêm substituintes alquílicos <sup>154</sup>, pesquisas que proporcionem avanço tecnológico para a HDS têm se tornado cada vez mais importantes, especialmente no que tange a tendência de edição de regulamentações ambientais mais restritivas.

Conforme Panda e colaboradores <sup>154</sup>, as características estruturais dos compostos sulfurados que podem ter influência sobre a resistência à HDS aumenta na seguinte ordem: sulfetos < T < BT < BNT < tetrahidro BNT < DBT. As posições dos grupos alquílicos na molécula também são fatores significativos no que tange à resistência à HDS. Por exemplo, o DBT com substituintes nas posições 4 e/ou 6 confere um elevado grau de estabilidade aos compostos na HDS e estes se acumulam no produto dessulfurizado.

Portanto, o conhecimento das estruturas dos PASH presentes tanto no óleo cru, quanto em frações pesadas pode auxiliar no esclarecimento a respeito da resistência destes materiais à HDS e fornecer informações sobre as condições necessárias para um processo bem sucedido. O conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos ambientais que virão a ser causados pelo processamento do mesmo nas refinarias, bem como quando da posterior utilização de seus derivados, afetando diretamente o processo de produção e o mercado dos produtos <sup>1,155</sup>.

As técnicas mais aplicadas para determinação de OSC em amostras de petróleo são o fracionamento em coluna, utilizando diferentes fases estacionárias e posterior análise via cromatografia gasosa <sup>7,27,156,157</sup>.

### **2.3.4 Fracionamento de compostos sulfurados no petróleo**

O isolamento dos OSC do petróleo e produtos derivados, ou de frações pesadas do mesmo é uma etapa crítica e essencial para a correta caracterização destes compostos, devido, especialmente, à complexidade destas matrizes. As propriedades físico-químicas dos PAH e PASH são muito semelhantes, e as duas classes de compostos são encontradas na mesma fração após métodos usuais de fracionamento <sup>13</sup>. O isolamento dos PASH tem duplo significado, podendo referir-se à separação dos PAH ou à separação das classes de PASH para posterior identificação dos mesmos <sup>30</sup>.

A separação da fração aromática, que contém os compostos de enxofre junto com os PAH tem sido realizada por diferentes métodos, incluindo cromatografia em coluna aberta <sup>43,158,159</sup>, cromatografia em camada delgada <sup>160</sup>, extração em fase

sólida (do inglês, *Solid Phase Extraction* - SPE) <sup>19</sup> e cromatografia líquida de alta eficiência <sup>161,162</sup>. O método mais comum empregado para isolamento dos PASH de produtos de petróleo consiste em um pré-fracionamento por cromatografia em coluna aberta preenchida com sílica gel <sup>163</sup>, alumina <sup>43,158,164</sup> ou mistura de sílica/alumina <sup>154</sup>. Neste processo, a fração alifática é separada da aromática, sendo que os PASH eluem junto com a fração dos PAH. A coeluição dos PASH com os PAH durante o processo de fracionamento dificulta a análise cromatográfica posterior. Existem duas possíveis soluções para este problema: a separação física entre as duas classes de compostos ou o uso de um detector seletivo em separações cromatográficas <sup>27</sup>. As vantagens e desvantagens de cada um destes procedimentos será discutida na sequência do texto.

Os dois principais processos utilizados para a separação de PAH e PASH são a cromatografia por troca de ligante (do inglês, *Ligant Exchange Chromatography* - LEC), utilizando cloreto de paládio depositado sobre sílica gel e a oxidação de compostos aromáticos de enxofre para as suas respectivas sulfonas, seguida por uma separação cromatográfica no modo de fase normal. Um dos grandes inconvenientes de ambos os métodos é o comportamento distinto dos PASH com um anel tiofeno terminal, daquele dos PASH que possuem um anel heterocíclico interno e que, portanto, se assemelham mais aos PAH.

A separação dos compostos sulfurados é realizada, geralmente, submetendo-se a fração aromática à cromatografia por troca de ligante usando-se cloreto de paládio (PdCl<sub>2</sub>) <sup>165</sup>.

### **2.3.5 Separação de compostos sulfurados usando cromatografia por troca de ligante e outros processos**

A cromatografia por troca de ligante foi aplicada pela primeira vez em 1962 por Helfferich <sup>166,167</sup> e seu princípio básico consiste no fato de que ânions e moléculas neutras que possuem pares de elétrons livres são capazes de funcionar como ligantes, por serem potenciais doadores de elétrons, atuando como bases de Lewis. Sulfetos orgânicos são conhecidos há muito tempo por formarem complexos com metais pesados. Desta forma, esta característica foi empregada para a

separação dos PASH de compostos que não formam complexos, como os PAH. Vários metais que são conhecidos por sua afinidade com enxofre foram investigados, geralmente sob a forma de um sal do metal depositado em um material, que serve como suporte cromatográfico. Os íons que formam complexos na LEC são  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^{2+}$  e dentre estes, o  $\text{Pd}^{2+}$  apresentou melhor resultado para complexação dos PASH, promovendo separação seletiva <sup>168</sup>. Desde então, a LEC tem sido aplicada no estudo de OSC de combustíveis fósseis.

Apesar do  $\text{Pd}^{2+}$  ser o mais seletivo, alguns trabalhos foram desenvolvidos empregando o íon  $\text{Ag}^{2+}$  na forma de nitrato de prata <sup>157,169-171</sup>. Este metal se mostrou seletivo para compostos onde o átomo de enxofre não faz parte do sistema aromático, como por exemplo, nos sulfetos e tióis <sup>169</sup>. Nitrato de prata foi também utilizado para complexar PASH em óleo de xisto. Porém, um fator de enriquecimento de cerca de 16 vezes foi descrito para benzotiofeno em comparação com naftaleno, levando em consideração as áreas dos seus picos cromatográficos <sup>170</sup>. Estudo posterior <sup>157</sup> mostrou que um número maior de grupos alquila ligados ao anel aromático aumenta a retenção de PAH, fazendo metil-naftalenos eluírem junto com metil-benzotiofenos. A aplicação de prata ligada à sílica gel em ácido propil-sulfônico permitiu o fracionamento de compostos poliaromáticos concentrados em sete frações, resultando na separação satisfatória de PAH e PASH em um óleo neutro, a 0 °C <sup>172</sup>. Procedimentos posteriores, semelhantes, não foram encontrados na literatura científica.

Quanto ao  $\text{Pd}^{2+}$ , existem basicamente três formas de LEC que utilizam o sal  $\text{PdCl}_2$ . A primeira a ser empregada, considerada convencional, consiste em sorver fisicamente este metal à sílica gel, resultando na separação entre PAH e PASH de até seis anéis aromáticos. <sup>43,157,158,165,173-178</sup>

A força da interação paládio-enxofre está relacionada com a densidade eletrônica (elétrons  $\pi$ ) de Hückel, a qual é medida pelo átomo de enxofre <sup>43</sup>. Por exemplo, benzotiofeno tem a densidade de 1,663 e dibenzotiofeno de 1,722 <sup>43</sup>; seus fatores de capacidade ( $k'$ ) são 2,1 e 37,3, respectivamente <sup>159</sup>. Benzonaftotiofeno apresenta uma densidade de elétrons intermediária (1,697), o que concorda com a sua também intermediária retenção por  $\text{PdCl}_2$  ( $k'$  de 6,3) em comparação com dibenzotiofeno. Sulfetos em que o enxofre não é parte do sistema de anéis



aromáticos mostram ainda maior basicidade de Lewis e, portanto, estão mais fortemente ligados à fase estacionária <sup>43</sup>.

Esta técnica, de sorção física, apresenta algumas inconveniências, como por exemplo, o fato de compostos contendo anel tiofeno terminal não serem eluídos da coluna, o que foi atribuído à reação dos mesmos com o sal do metal <sup>159</sup>. Observou-se também que os compostos aromáticos de enxofre eluíam complexados a paládio. Este problema foi contornado pela destruição dos complexos PASH/PdCl<sub>2</sub> com dietilamina, antes da injeção GC. Mesmo assim, a recuperação de cinco padrões PASH variou entre 35 e 90%.

Um procedimento alternativo melhorou a eficiência deste processo <sup>159</sup>. Em vez da adição de dietilamina para destruir os complexos da fração isolada, uma pequena quantidade de sílica ligada à aminopropila foi incorporada à coluna de separação para que a descomplexação ocorresse na própria coluna. A eluição de heterociclos com um anel tiofeno terminal foi também investigada através da medida do fator de capacidade em coluna de LC. Benzotiofeno e naftotiofeno mostraram igual retenção ao fenantreno e fluoreno e, portanto, eluíram junto com a fração de PAH. Contudo, os derivados alquilados dos dois PASH foram consideravelmente mais retidos do que os não alquilados, tendo sido recolhidos na fração PASH. Os PAH mostraram uma menor retenção no material, com exceção do criseno que apresentou um fator de retenção semelhante ao de alguns monometil-benzotiofenos.

A segunda forma de utilização do PdCl<sub>2</sub> consiste no emprego do Pd<sup>2+</sup> imobilizado na sílica gel (SG) através do ligante 2-amino-1-ciclopenteno-1-ácido ditiocarboxílico (do inglês, *2-Amino-Cyclopent-1-ene-Dithiocarboxylic Acid* - ACDA). A fase ACDA-SG tem mostrado uma alta seletividade para compostos de enxofre aromáticos, além do fato de eliminar a etapa de descomplexação, já que, neste caso, o Pd<sup>2+</sup> encontra-se ligado quimicamente a superfície da sílica <sup>27,154,161,171,179,180</sup>. Contudo, apresenta algumas desvantagens: o ligante ACDA precisa ser sintetizado em várias etapas, e sulfetos são retidos irreversivelmente pelos íons de paládio.

Uma terceira forma de utilizar a LEC empregando PdCl<sub>2</sub> foi recentemente reportada por Japes e colaboradores <sup>22</sup>, os quais substituíram o ACDA por mercapto-tri-metil-siloxano e não empregaram método de pré-fracionamento. Estes pesquisadores obtiveram bons resultados para compostos sulfurados recalcitrantes

de alto peso molecular (por exemplo, dialquilhexahidro-dibenzotiofenos), mas não reportaram a investigação de PASH habitualmente analisados. Moustafa e Andersson <sup>156</sup> mais recentemente ainda, publicaram um trabalho empregando a mesma fase em amostra de óleos voláteis condensados (uma fração do petróleo que substitui a nafta na produção de vários produtos petroquímicos, de menor valor e maior concentração de impurezas) <sup>181</sup> e obtiveram bons resultados para vários PASH recalcitrantes com emprego da GC/AED.

A literatura científica registra alguns trabalhos que utilizam outros materiais sorventes, tanto em coluna aberta, quanto em HPLC para fracionar os compostos sulfurados. Dentre estes materiais, podem ser citadas as sílicas ácidas <sup>176</sup>, fases contendo grupamento NH<sub>2</sub> <sup>182,183</sup>.

Uma forma menos usual de separação de PAH e PASH é a oxidação de compostos aromáticos de enxofre a sulfonas e/ou sulfóxidos <sup>13,153</sup>, seguida por uma separação cromatográfica no modo de fase normal. Os PASH são primeiro derivatizados à sulfonas (PASHO<sub>2</sub>) através da oxidação com agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio <sup>14,153,184</sup> ou a sulfóxidos utilizando-se o ácido m-cloroperbenzóico. Estes produtos são suficientemente mais polares que os PAH para que a separação do grupo desejado em sílica ou alumina seja facilmente alcançada <sup>185</sup>.

A principal desvantagem deste método é que a oxidação dos PASH leva a formação de muitos outros produtos, além das sulfonas, nos quais, as partes da molécula que não contêm enxofre podem ser oxidadas a hidroquinonas, anidridos, entre outras. Existe também a possibilidade de que grupos terminais sulfonas sofram um tipo de dimerização Diels-Alder que conduz a sistemas anelares maiores após a eliminação espontânea de dióxido de enxofre, o que torna a análise ainda mais complexa <sup>14</sup>. Todas essas reações mudam a composição de PASH, podendo inclusive, removê-los da amostra. Além disso, em contraste com as sulfonas, os sulfóxidos não são estáveis o suficiente termicamente para que sejam facilmente submetidos à cromatografia em fase gasosa <sup>186,187</sup>. Apesar das desvantagens descritas, alguns autores continuaram aplicando processos de oxidação para fins de separação dos PASH e PAH <sup>188</sup>.

O ácido *m*-cloroperbenzóico (do inglês, *m-Chloroperbenzoic Acid*, -MCPBA)<sup>186</sup> foi empregado com mais sucesso, já que reações indesejáveis ocorrem em menor proporção. Além disso, após separação cromatográfica das sulfonas do restante do material, estas podem ser analisadas como sulfonas sem a necessidade de redução a tiofenos. Uma vantagem adicional é que as sulfonas são estáveis em GC<sup>186,189</sup>. O método que emprega MCPBA mostra uma certa seletividade para alguns PASH, como ocorre com os anéis tiofênicos com enxofre interno. Por exemplo, o dibenzotiofeno é oxidado, enquanto naftotiofenos não são. Os naftotiofenos não são recuperados, mas há dúvida se eles são oxidados a sua sulfona ou se uma quinona é formada<sup>14</sup>. Comportamentos semelhantes foram encontrados para tiofenos de quatro anéis contendo PASH terminal ou interno.

A oxidação efetivada pela 2-benzilsulfonil-3-(*p*-nitrofenil)-oxaziridina também tem sido investigada e supõe-se que leva à formação de sulfóxidos, porém este oxidante é menos seletivo do que o MCPBA para a produção de sulfonas<sup>13</sup>.

De todos os métodos de separação descritos, a LEC com cloreto de paládio, que emprega propil-mercapto-trimetil-siloxano como ligante em sílica parece ser o melhor método de separação até o momento para a separação de PAH e PASH. Entretanto, a complexação de sulfetos e tiofenos terminais é fraca e, além disso um procedimento para a reciclagem do material PdCl<sub>2</sub>/sílica também seria desejável.

## 2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE COMPOSTOS SULFURADOS

### 2.4.1 Fases estacionárias

A escolha da fase estacionária é de grande importância para o sucesso de uma análise cromatográfica principalmente quando se trata de amostras complexas como são as de combustíveis fósseis que apresentam problemas de coeluição e grande número de isômeros.

Os cálculos teóricos mostram que um cromatograma deve ser 95% vago para garantir uma probabilidade de 90% que um pico não coelui com outros componentes.<sup>190</sup> Tal situação é muito raramente alcançada e, portanto deve-se

presumir a existência de coeluições em amostras do mundo real. Nenhuma fase estacionária única é capaz de fornecer uma separação completa de todos os componentes de misturas complexas, tais como as matrizes analisadas neste trabalho para separação e identificação de PASH<sup>13</sup>. A separação e determinação de cada um dos isômeros PASH alquil-substituídos em amostras de combustíveis fósseis é uma tarefa desafiadora que exige conhecimento sobre o comportamento de retenção em 1D-GC dos diversos isômeros em uma variedade de fases estacionárias com diferentes seletividades<sup>19,164</sup>.

A fase mais usada para análise de OSC é a 5% fenil-95% metilpolisiloxano (designada de 5% fenil neste texto), que é a mesma empregada para a análise dos PAC<sup>13</sup>. Sua estabilidade térmica permite a análise de moléculas que contêm maior número de anéis aromáticos, contudo vários compostos importantes não são resolvidos nesta fase. Os seis isômeros de metil-benzotiofeno (**Anexo A**, nº 10) eluem em quatro picos, os quatro metil-dibenzotiofenos (**Anexo A**, nº 21) em três (2- e 3-metil-dibenzotiofeno coeluem). Dibenzotiofeno coelui com os isômeros nafto[1,2-*b*]tiofeno, nafto[2,1-*b*]tiofeno (**Anexo A**, nº 16 e 17) e com o fenantreno<sup>19</sup>. Conseqüentemente, várias outras fases foram investigadas para promover melhor separação de PASH. A fase estacionária composta de 50% fenil-50% metilsiloxano (designada 50 % fenil neste texto) mostrou melhor performance<sup>19</sup>, sendo também estável a altas temperaturas e resistente à oxidação. Colunas capilares 50 % fenil separam dibenzotiofeno (**Anexo A**, nº 19) dos três isômeros naftotiofenos (**Anexo A**, nº 16, 17 e 18)<sup>19</sup> e os quatro metil-dibenzotiofenos são resolvidos uns dos outros. Da mesma forma, dentre os quinze isômeros dimetil-dibenzotiofenos, (**Anexo A**, nº 22) dos 16 possíveis, treze foram resolvidos. Em uma fase contendo 5% de fenilsiloxano, apenas sete isômeros foram resolvidos<sup>19</sup>. Porém, na coluna 50 % fenil ocorre a coeluição entre os seguintes dibenzotiofenos ligados a duas metilas (C<sub>2</sub>-DBT): 1,7- e 1,3-DiMe-DBT, e entre 2,4-DiMe-DBT e 2-Et-DBT (**Anexo A**, nº 23), os quais são separados em 5% fenil, além de problemas de coeluição entre C<sub>2</sub>-DBT e C<sub>3</sub>-DBT (**Anexo A**, nº 24 e 25)<sup>19</sup>.

Fases mais polares, tais como aquelas baseadas em cianopropila siloxano (100% cianopropilafenila-metilpolisiloxano). também mostram uma melhor resolução de muitos PASH. Os quatro isômeros PASH de três-anéis, bem como os metil-dibenzotiofenos são bem separados<sup>164</sup>. Um anel tiofênico terminal aumenta

consideravelmente o índice de retenção na fase cianopropila e portanto, melhora sua seletividade. No entanto, devido à menor estabilidade térmica das fases à base deste material (limite de temperatura mais baixo, de 250°C), os compostos que demandam temperaturas mais elevadas para sua eluição são de difícil análise. Além disso, os PASH são fortemente retidos nela (o que pode provocar caudas nos correspondentes picos cromatográficos) <sup>164</sup>.

Boa seletividade tem sido descrita para fases de líquido cristalino. Para PASH, uma fase estacionária SE-52, contendo uma solução de líquido cristalino demonstrou uma separação consideravelmente melhor dos PASH de quatro anéis (mas não os de cinco anéis) do que a fase SE-52 pura <sup>191</sup>. Investigações mais detalhadas de dibenzotiofenos alquilados mostraram que doze dos quinze C2-DBT foram separados em uma coluna comercial, SB-Smectic (biphenylcarboxylate ester methylpolysiloxane) e esse resultado foi aplicado a uma amostra de petróleo <sup>192</sup>. Mais tarde, dados mais abrangentes mostraram que a fase de líquido cristalino foi superior à fase 5% fenil com a separação total dos 30 metil-derivados dos PASH de quatro anéis benzonafto[1,2-*d*]-, benzonafto[2,1-*d*]-, e benzonafto[2,3-*d*]tiofeno (**Anexo A**, nº 31, 32 e 33) <sup>19</sup>. Uma fase comercial MPMS (do inglês, *Mesogenic Polymeric Methyl Siloxane*) tem a capacidade para resolver vários pares de PASH em partículas de ar SRM 1648 que não são resolvidos em fases estacionárias comumente usadas <sup>193</sup>. Apesar de suas poderosas características de separação, fases contendo líquido cristalino ainda apresentam restrições operacionais e não são de uso rotineiro por inconvenientes, como limite máximo de temperatura inferior ao obtido com as fases que contêm 5% e 50% grupos fenila (250-270 °C). Além disso, o uso freqüente das mesmas em seu limite de temperatura reduz seu tempo de vida útil, alterando a seletividade <sup>175</sup>. Ainda, segundo Wise <sup>175</sup>, fases com líquido cristalino são de difícil preparação e de baixa reprodutibilidade.

O uso de colunas cromatográficas que empregam diferentes mecanismos de separação implica em aumento de seletividade e em uma identificação mais completa dos compostos sulfurados presentes em amostras de combustíveis fósseis, contudo, o custo destas fases é elevado e a operacionalização do emprego das mesmas é trabalhosa e demorada. Vale registrar também que a elucidação completa de todos os isômeros de compostos sulfurados ainda não foi relatada na literatura científica.

Na **Tabela IV**, pode-se verificar os principais compostos sulfurados citados na literatura como problemáticos com as respectivas fases estacionárias de colunas cromatográficas.

**Tabela IV.** Coeluições de diferentes compostos orgânicos sulfurados em várias fases estacionárias de colunas cromatográficas.

Composto	fases estacionárias de colunas cromatográficas				
	5% fenil <sup>a</sup>	50% fenil <sup>b</sup>	30 % bifenil <sup>c</sup>	100% cianopropil	100% polisiloxano
benzotiofeno	fenantreno <sup>157</sup>				
3-metil-benzotiofeno	2-metil-benzotiofeno <sup>7,19,27,158,194</sup>		4-metil-benzotiofeno <sup>164</sup>		
dibenzotiofeno	nafto[1,2- <i>b</i> ]tiofeno <sup>7,27,194,195</sup>		nafto[1,2- <i>b</i> ]tiofeno <sup>164,195</sup>	nafto[1,2- <i>b</i> ]tiofeno <sup>195</sup>	
2-metil-dibenzotiofeno	3-metil-dibenzotiofeno <sup>7,19,27,194</sup>				5-/6- metil-benzotiofeno <sup>196</sup> 3-/4-metil-benzotiofeno <sup>196</sup> 3-metil-dibenzotiofeno <sup>194</sup>
4-metil-dibenzotiofeno	1-metil dibenzotiofeno 2-metil nafto[2,1- <i>b</i> ]tiofeno <sup>27</sup>				
4,6-dimetil-dibenzotiofeno	2-etil dibenzotiofeno <sup>7</sup>	2-etil-dibenzotiofeno <sup>7</sup>			
Nafto[2,1- <i>b</i> ]tiofeno		Nafto[1,2- <i>b</i> ]tiofeno <sup>194</sup>		antraceno <sup>195</sup>	
1,7-dimetil-dibenzotiofeno	1,9 dimetil-dibenzotiofeno <sup>19</sup>	1,3-dimetil-dibenzotiofeno 1,9-dimetil-dibenzotiofeno <sup>7,19</sup>	1,9-dimetil-dibenzotiofeno <sup>19</sup>		
benzonaftotiofeno	2,3-dimetil-benzotiofeno <sup>157</sup>				

O composto listado na primeira coluna coelui com o composto listado na mesma linha, na respectiva fase estacionária apresentada no topo da coluna. <sup>a</sup> - 5% phenyl–95% dimethylpolysiloxane. <sup>b</sup> - 50% phenyl–50% dimethylpolysiloxane. <sup>c</sup> - 30% biphenyl–70% dimethylpolysiloxane

## 2.4.2 Métodos instrumentais de análise de compostos sulfurados

Petróleo e carvão requerem métodos analíticos de grande capacidade de separação a fim de identificar o maior número de substâncias. A análise desta complexa mistura de compostos geralmente é feita através da caracterização por grupos de compostos, uma vez que o número total dos mesmos, contido em cada fração, é imenso. Um exemplo disto é a fração intermediária (com ponto de ebulição de 150 a 450 °C), que contém cerca de dez mil compostos, o que torna impossível uma completa separação dos mesmos por métodos cromatográficos convencionais

183

Diferentes técnicas têm sido empregadas para a análise de compostos sulfurados no petróleo, seus derivados e carvão: cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas seqüencial com ionização química a pressão atmosférica (do inglês, *high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry*- HPLC/APCI/MS/MS)<sup>158</sup>, espectrometria de massas com ionização por electro spray (do inglês, *electrospray ionization mass spectrometry* - ESI/MS)<sup>197</sup>; espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo (do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry* - ICPMS)<sup>194,198</sup>; espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons com transformada de fourier (do inglês, *fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* - FTICR-MS)<sup>154,199,200</sup>. No entanto, a técnica analítica clássica aplicada para a caracterização de compostos sulfurados em frações de petróleo é a GC com detectores de ionização em chama (do inglês, *flame ionization detector* - FID)<sup>43</sup>, fotométrico de chama (do inglês, *flame photometric detector* - FPD)<sup>173,175</sup> de emissão atômica (do inglês, *atomic emission detector* - AED)<sup>7,195,201</sup>; de quimiluminescência de enxofre (do inglês, *sulfur chemiluminescence detector* - SCD)<sup>18,150,165</sup> e de espectrometria de massas (do inglês, *mass spectrometry detector*- MS)<sup>19,22,27,163</sup>.

Detectores mais importantes para a análise de PASH incluem aqueles que respondem ao elemento enxofre (FPD, AED e SCD) e o MS. O método ASTM 5623-94 (compostos de enxofre em petróleo leve) recomenda a utilização de um AED ou SCD<sup>202</sup>.



O FPD é frequentemente utilizado na detecção seletiva de enxofre. O excesso de energia pode ser emitido como luz em uma única banda. Comprimentos de onda indesejáveis são removidos através de um filtro e a luz remanescente incide sobre um fotomultiplicador, sendo registrado um sinal. O sinal não é uma função linear da concentração de enxofre na amostra, mas obedece a uma lei exponencial, cujo expoente pode depender de muitos fatores, mas idealmente deve ser igual a 2<sup>203</sup>.

O AED é um excelente detector para baixos níveis de concentração de enxofre, na faixa de picogramas ou menos. Além disso, a seletividade relativa ao enxofre versus carbono é muito elevada, cerca 3,5 10<sup>4</sup><sup>202</sup>. Uma vez que vários elementos podem ser monitorados em uma corrida cromatográfica, o AED é um detector seletivo multi-elementar. No AED mede-se a luz emitida por átomos excitados. Para isso a amostra é termicamente vaporizada, atomizada e excitada por uma fonte de excitação. Os comprimentos de onda emitidos são característicos dos elementos químicos, e com uso de um monocromador, a linha de emissão para um elemento pode ser selecionada e medida<sup>77</sup>. Este é um detector consideravelmente mais caro do que os outros e demanda treinamento do usuário, entretanto, é utilizado em numerosas aplicações, especialmente na determinação de enxofre.

O MS pode ser considerado universal e, ao mesmo tempo, seletivo. Para a análise de PASH, o MS normalmente é empregado no modo Monitoramento de Íons Selecionados (do inglês, *Selective Ion Monitoring* - SIM). Isto significa que os *m/z* típicos para os OSC de interesse são monitorados, sendo excluídos todos os outros. Assim, um MS não responde especificamente ao elemento enxofre, na forma como os detectores seletivos o fazem, mas sim responde a uma massa molecular pré-determinada. A escolha dos íons a serem analisados é extremamente importante para o sucesso da análise. Por exemplo, dibenzotiofeno seria encontrado através do *m/z* 184, mas este é um íon que também está presente na fragmentação dos tetrametil-naftalenos. Um caso como este é problemático, pois pode causar problemas de interferência já que o intervalo de eluição GC é semelhante para estes compostos. Outro exemplo que ilustra bem essa não-seletividade para PASH em uma amostra real quando o MS é utilizado é descrito por Hegazi e Andersson<sup>27</sup> e consiste na coincidência entre a massa molecular de um PASH e a massa molecular

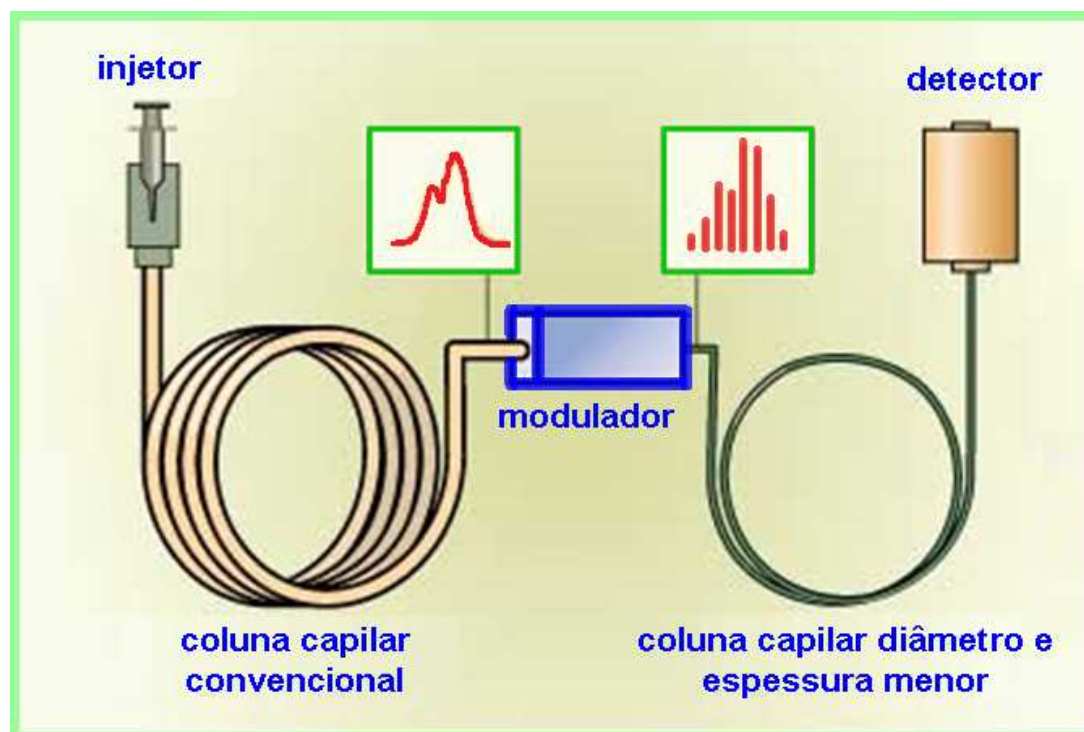
de um PAH, com um anel aromático a menos na estrutura, mas com quatro carbonos na cadeia lateral a mais <sup>13</sup>.

Estes exemplos e outros apresentados anteriormente mostram que, para amostras complexas, como as de petróleo e carvão, a seletividade e capacidade analítica de separação de um sistema, mesmo com a aplicação de métodos de fracionamento, uso de colunas específicas e emprego de detectores específicos pode não ser suficiente para que se obtenha boa separação e identificação de OSC. Outro aspecto a ressaltar é que o tempo despendido no uso de várias colunas e detectores costuma ser longo. Neste contexto, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) proporciona um avanço em termos de caracterização qualitativa e quantitativa de misturas complexas, devido a sua alta capacidade de pico, seletividade, sensibilidade, tempo de análise reduzido e possibilidade de geração de cromatogramas organizados, de acordo com as características estruturais dos compostos em estudo <sup>204</sup>.

#### 2.4.3 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

A GC×GC é uma técnica caracterizada pela utilização seqüencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e a outra curta (do tipo de coluna usada para GC rápida), de forma que todo o efluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda através de um modulador <sup>205</sup> (**Figura 4**). O modulador é considerado o “coração” da técnica e está situado entre as duas colunas. Sua função é de amostrar e focalizar as estreitas frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar essa porção, rapidamente, para a segunda coluna <sup>206</sup>. O modulador, ao focalizar o efluente proveniente da primeira coluna e introduzir o mesmo na segunda dimensão, deve fazê-lo em uma freqüência correta de amostragem, para que a resolução cromatográfica encontrada na primeira separação seja mantida. Uma amostragem de 3 a 4 fatias por pico proveniente da primeira dimensão é ideal para manter o perfil de separação obtido na primeira coluna. O período de amostragem corresponde ao período de modulação ( $P_M$ ), que é a duração de um ciclo completo de modulação, e ao tempo de separação na coluna da segunda dimensão <sup>207</sup>. Devido ao tempo de separação da segunda

dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 segundos, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica <sup>208</sup>.



**Figura 4.** Esquema geral de um sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Os períodos de modulação devem ser ajustados a fim de que sejam compatíveis com o tempo de separação na segunda coluna, minimizando o alargamento da banda comprimida <sup>209</sup>. Desta forma, a sensibilidade é significativamente incrementada (relação sinal/ruído aproximadamente 10 vezes maior) e a resolução aumenta de forma expressiva, se comparada à Cromatografia Gasosa Monodimensional (do inglês, *One-Dimensional Gas Chromatography*, 1D-GC). A combinação de duas colunas cromatográficas com mecanismos de separação diferentes entre si leva a um significativo aumento de seletividade.

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo seja introduzido na segunda dimensão, sem perda das características da separação na <sup>1</sup>D <sup>210</sup>. Na separação abrangente, três fatores devem ser verificados: (1) todos os constituintes

da amostra estão sujeitos às duas separações de mecanismos distintos; (2) os constituintes da amostra separados na <sup>1</sup>D seguirão separados na <sup>2</sup>D; (3) o perfil de eluição de ambas as colunas é mantido<sup>207</sup>.

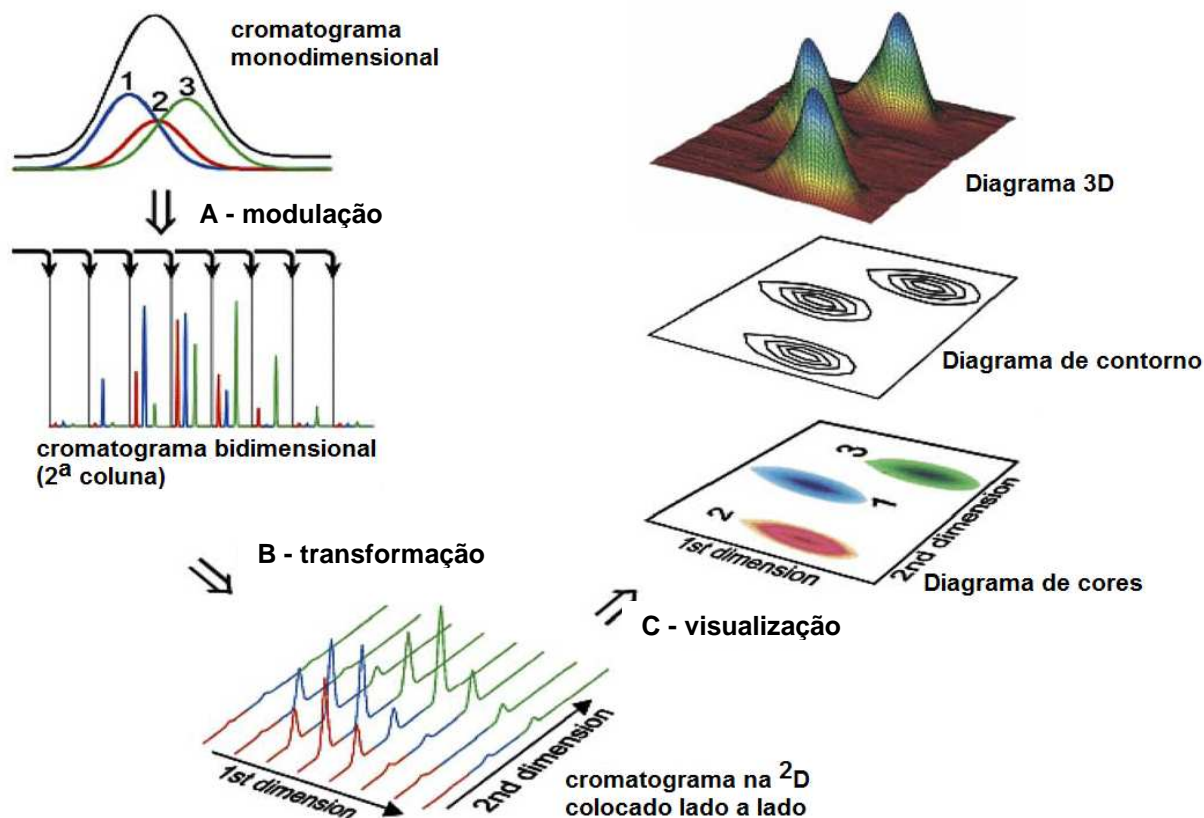
A ortogonalidade de um sistema multidimensional é verificada quando os mecanismos de separação das duas colunas são completamente independentes, o que, teoricamente, amplia o potencial de separação do mesmo. Geralmente, a fase estacionária da <sup>1</sup>D é apolar, ou de baixa polaridade, onde o processo de separação ocorre por diferenças no ponto de ebulição dos analitos; já a coluna da <sup>2</sup>D possui fase estacionária polar, ou de média polaridade (separação por polaridade). Entretanto, a eficiência da separação depende da natureza da amostra e do conjunto de colunas empregado na primeira e segunda dimensão e não, necessariamente, da ortogonalidade do sistema<sup>207</sup>.

Em geral, a GCxGC apresenta quatro vantagens sobre a 1D-GC: (1) aumento de resolução, (2) aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do soluto na <sup>2</sup>D, favorecendo a detecção de componentes em nível de traços, (3) construção de cromatograma 2D (bidimensional) com estruturação por compostos quimicamente similares e (4) aumento da capacidade de pico, pois a retenção nas duas colunas através de diferentes mecanismos de interação analito – fase estacionária, faz com que a capacidade teórica de pico na GCxGC se aproxime do produto das capacidades de pico das duas dimensões<sup>211,212</sup>. Tais características tornam esta técnica ideal para análise de amostras complexas, como amostras de carvão e petróleo.

#### **2.4.3.1 Interpretação dos Dados Gerados na cromatografia gasosa bidimensional abrangente**

Do mesmo modo como ocorre na 1D-GC, a GCxGC também proporciona informações qualitativas e quantitativas a respeito de uma amostra cromatografada. Contudo, a representação gráfica dos resultados é diferenciada. Através de *softwares* específicos, são gerados gráficos tridimensionais, onde o eixo x é representado pela separação na <sup>1</sup>D, o eixo y a separação na <sup>2</sup>D e um terceiro eixo, z, representa a intensidade do sinal gerado pelo detector. A **Figura 5** apresenta a

construção da representação gráfica gerada por um sistema cromatográfico bidimensional abrangente.



**Figura 5.** Geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC. Adaptado de Adahchour e colaboradores<sup>213</sup>.

A **Figura 5** apresenta uma banda cromatográfica composta por três analitos que não foram separados na  $1^{\text{D}}$  (A). Essa banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador. Conforme já mencionado, cada pico eluído da primeira coluna é fatiado de três a quatro vezes num sistema cromatográfico adequado,<sup>206</sup> o que resulta na formação de, no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na  $2^{\text{D}}$  (B), gerando o cromatograma bruto da  $2^{\text{D}}$ . Através do uso de softwares específicos cada cromatograma individual da  $2^{\text{D}}$  é fatiado e disposto lado a lado (C), mas desta forma, a interpretação dos dados se torna bastante dificultada. Para facilitar a interpretação, os cromatogramas são convertidos em diagramas tridimensionais, onde a altura dos

picos é representada por linhas de contornos ou por uma escala de cores. O *software* utiliza o período de modulação e o tempo em que ocorrem os pulsos de injeção para a segunda coluna para fatiar o cromatograma original e gerar o cromatograma da segunda dimensão <sup>214</sup>.

Os picos gerados por um sistema GC×GC apresentam dois tempos de retenção, na primeira e segunda dimensão (<sup>1</sup>t<sub>R</sub> e <sup>2</sup>t<sub>R</sub>, respectivamente). Essa característica proporciona grande vantagem analítica, pois se refere a dois mecanismos de separação, podendo ser utilizada com o propósito de identificação de compostos, já que, neste caso, o <sup>2</sup>t<sub>R</sub> fornece características específicas do comportamento de interação dos compostos relativamente à fase estacionária da <sup>2</sup>D. Assim como a 1D-GC/MS proporciona duas informações distintas (<sup>1</sup>t<sub>R</sub> e espectro de massas), a GC×GC provê também duas informações diferentes sobre a natureza dos compostos através dos <sup>1</sup>t<sub>R</sub> e <sup>2</sup>t<sub>R</sub> <sup>211</sup>.

#### **2.4.3.2 Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente na análise de compostos sulfurados em amostras de combustíveis fósseis**

A GC×GC foi aplicada inicialmente para a análise de amostras petroquímicas. e desde então, tem sido aplicada com êxito à análise das diversas classes de compostos presentes tanto no óleo cru, quanto nos seus derivados. No que se refere a amostras de carvão, a literatura científica apresenta apenas um trabalho publicado por Hamilton e colaboradores, empregando GC×GC/TOFMS, o qual não investiga OSC e sim, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos <sup>215</sup>.

O número de trabalhos empregando a GC×GC para análise de OSC em combustíveis fósseis ainda é baixo <sup>18,150,180,216-220</sup>, quando comparado aos de 1D-GC. As publicações, na sua maioria, investigam a separação de classes de compostos sulfurados em derivados de petróleo (gasolina e óleo diesel). Van Stee e colaboradores <sup>221</sup> utilizaram CG×CG/qMS e CG×CG-AED para identificar compostos sulfurados, nitrogenados e hidrocarbonetos aromáticos em produtos de craqueamento em leito catalítico fluidizado. Hua e colaboradores <sup>150</sup> empregaram CG×CG-FID e CG×CG-SCD para separar, identificar e quantificar compostos contendo enxofre em amostras de diferentes óleos diesel, provenientes de

diferentes unidades de processamento. Posteriormente, a mesma técnica foi aplicada para fazer a especificação de OSC em frações de petróleo<sup>18</sup>. No entanto, nos trabalhos citados não há um estudo qualitativo nem quantitativo detalhado de um número maior de compostos sulfurados, por exemplo, Hua e colaboradores<sup>18</sup> reportam a detecção de 3620 compostos, mas identificaram e quantificaram apenas vinte e um. Além disso, estes artigos não mencionam a investigação de coeluições entre OSC ou entre estes e compostos presentes na matriz (inclusive PAH), nem apresentam o número de isômeros identificados para cada classe, fatores reconhecidamente importantes na identificação e quantificação destes compostos, bem como no planejamento de processos industriais de dessulfurização. Os trabalhos encontrados na literatura referentes a análise de OSC, estão na **Tabela V**.

**Tabela V.** Aplicações da GC×GC na análise de compostos orgânicos sulfurados em combustíveis fósseis.

Matriz	Detector	Conjunto de colunas	Classes de OSC	Ref.
querosene	SCD	<sup>1</sup> D - DB-1 10m x 250µm x 0.25µm <sup>2</sup> D- BPX-5 0.7m x 100µm x 0.1µm	benzotiofenos	222
diesel	SCD	<sup>1</sup> D- SPB-5 30m x 0,25µm x 1,0µm <sup>2</sup> D- BPX-50 3m x 0,25mm x 0,25µm	benzotiofenos, dibenzotiofenos	218
diesel	SCD	<sup>1</sup> D- VB-5 6m x 0,18mm x 3,5µm <sup>2</sup> D- 007-17 2m x 0,1mm x 0,1µm	benzotiofenos, dibenzotiofenos	150
óleo cru	AED	<sup>1</sup> D- DB-1 15m x 0,25mm x 0,25µm <sup>2</sup> D- BPX-5 0,6m x 0,1mm x 0,1µm	benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos	217
óleo cru	SCD	<sup>1</sup> D- VB-5 6m x 0,18mm x 3,5µm <sup>2</sup> D- 007-17 2m x 0,1mm x 0,1µm	tióis, dissulfeto, tiofeno, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos	18
querosene	SCD	<sup>1</sup> D- DB-1 10m x 0,25mm x ,25µm <sup>2</sup> D- BPX-5 1,8m x 0,1mm x 0,5µm	tióis, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos	219
gasóleo de vácuo	SCD e TOFMS	<sup>1</sup> D IL59 10m x 0.25mm x 0.2µm <sup>2</sup> D DB5 70 cm x 0.1mm x 0.1µm	tiofenos, enzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos, dinaftotiofenos	180

Conforme pode ser observado na **Tabela V**, a maioria dos trabalhos referentes à identificação de OSC, emprega o detector seletivo SCD. No entanto, a identificação destes compostos fica bastante comprometida quando se tem por objetivo a caracterização pormenorizada dos OSC presentes em uma amostra, uma vez que o número de padrões disponíveis ainda é limitado. No caso de caracterização de cortes leves, como por exemplo, querosene, esta identificação é mais fácil e possível de ser realizada. Para cortes de petróleo mais pesados, a complexidade e o número de compostos aumenta com o ponto de ebulição da matriz, como no caso de gasóleo de vácuo (VGO), onde somente as principais classes de OSC já foram quantificadas por GC×GC/TOFMS. Mahé e colaboradores testaram diferentes conjuntos de colunas e condições cromatográficas por GC×GC/SCD e empregaram a GC×GC/TOFMS para identificação de BT, DBT e NDBT em VGO, após separação dos PASH e PAH em coluna de HPLC de Pd<sup>II</sup>-ACDA. O objetivo destes pesquisadores foi principalmente a quantificação de OSC por grupamentos químicos (T, NF, BT, NBT, DBT, NDBT, DNBT) e não a identificação detalhada dos diferentes componentes em cada família de compostos.

180



## ***EXPERIMENTAL***

---

### **3 EXPERIMENTAL**

As amostras investigadas foram carvão mineral proveniente da Carbonífera Cambuí, Figueira, Paraná e gasóleo pesado (GOP) brasileiro fornecido pelo CENPES, PETROBRÁS. O GOP consiste em uma fração da destilação à vácuo de petróleo, com ponto de ebulição entre 498-551°C e seu teor de enxofre total (em massa) foi de 1,03 %, o qual foi determinado nos laboratórios do CENPES. Diferentes métodos de fracionamento foram empregados para o GOP e várias técnicas foram usadas para extração de compostos orgânicos sulfurados do carvão mineral. Os resultados obtidos das análises feitas por 1D-GC/qMS e GC×GC/TOFMS, para ambas as matrizes, foram comparados.

#### **3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E DEMAIS MATERIAIS**

Os solventes empregados em todas as etapas foram grau P.A. (Quimex, São Paulo, Brasil), tendo sido destilados em laboratório, com exceção do tolueno, cuja pureza era de 99,5% Merck (Darmstadt, Alemanha). Foram também utilizados sulfato de sódio anidro P.A. (Cetus, Santo Amaro, São Paulo), alumina neutra e sílica gel, ambas adquiridas da Merck (Darmstadt, Alemanha) e ativadas a 280 °C por 16 horas antes do uso. Os cartuchos para SPE, de 3 mL de capacidade, contêm a fase sílica gel ligada a grupos aminopropila (designada LC-NH<sub>2</sub>®) (Supelco, Bellefonte, EUA) e o papel filtro utilizado foi o nº 40 da Inlab (São Paulo, SP). A dietilamina P.A foi adquirida da Synth (Diadema, São Paulo). O algodão utilizado no fracionamento do GOP foi extraído previamente em Soxhlet com diclorometano por 48 horas. Os reagentes cloreto de paládio pureza de 99,9% e 3-mercaptopropil-trimetoxi-silano foram adquiridos da Sigma Aldrich (Seelze, Alemanha).

#### **3.2 EQUIPAMENTOS**

A pesagem dos reagentes e amostras foi realizada em balança analítica de precisão AY220 (Shimadzu, Kioto, Japão). Para análise de caracterização do carvão

utilizou-se um equipamento Leco CHN-600 (LECO, St. Joseph, MI, EUA), bomba calorimétrica modelo C2000 (Ike Werke, Staufen, Alemanha), mufla modelo Q.318D24 (Quimis, São Paulo, Brasil).

O processo de pirólise utilizou um forno de pirólise modelo tubular, construído pela oficina do Instituto de Química (IQ) da UFRGS, com diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus, com termopar tipo-K, Relé, potência de 1,7 kW. O reator utilizado foi de quartzo, o fluxo de nitrogênio (pureza de 97-99,9995%) empregado foi de aproximadamente 1 ml min<sup>-1</sup> e o sistema pirolisador possui dois controladores de temperatura, um interno e outro externo.

Na extração da matriz orgânica do carvão foi empregado um banho de ultrassom Maxiclean (Unique, Indaiatuba, São Paulo) com potência de 120 Watts, um equipamento de extração acelerada com solventes Dionex modelo ASE 300 (Sunnyvale, CA, EUA) e também, um agitador magnético Quimis Aparelhos Científicos modelo 261.1 (Diadema, São Paulo) de 50/60 Hz. Para a SFE, utilizou-se um reator microtubo com uma capacidade de cerca de 30 mL confeccionado em aço inoxidável (316L HIP 1/16). com bomba de alta pressão (Acuflow, Digital Series III, Canton, Massachusetts, EUA) e um reator composto por um transdutor de pressão (Smar, modelo A5), um controlador PID (Novus, modelo N1100) e uma válvula eletropneumática (BaumannTM, modelo 51000).

O preparo da fase sólida empregada para o fracionamento do petróleo foi realizado utilizando-se uma mesa agitadora (Fanem, Modelo 145, São Paulo, Brasil), bem como um agitador mecânico, modelo 713D (Fisatom São Paulo, Brasil).

A evaporação do solvente de todas as amostras obtidas por extração e pirólise foi realizada em um evaporador rotatório Ika-Werke RV 05-ST (Janke & Kunkel, Staufen, Alemanha).

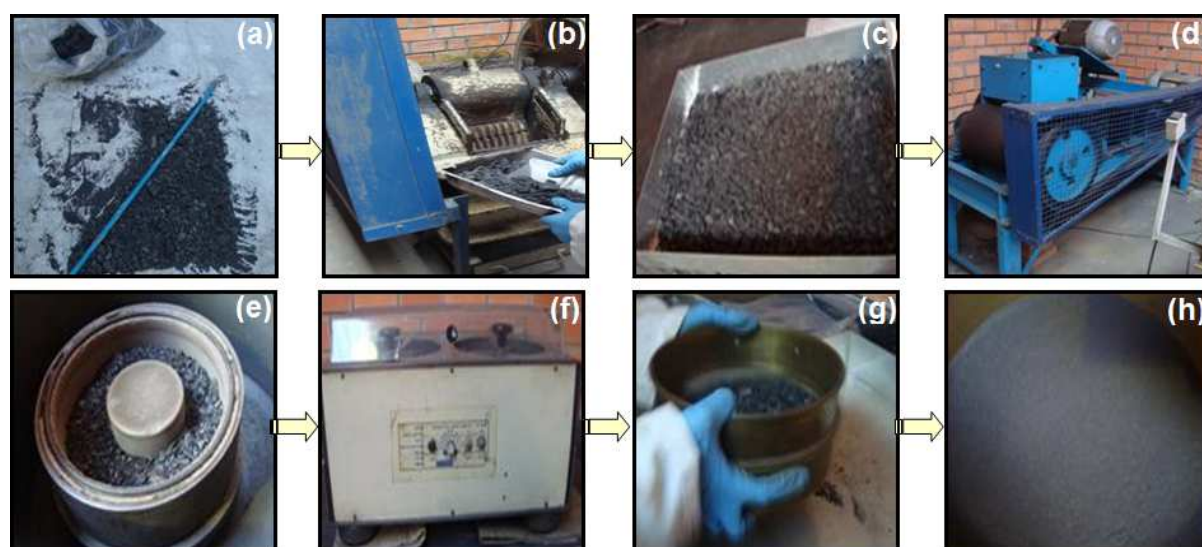
As análises cromatográficas por 1D-GC foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC 2010 acoplado a um detector quadrupolar de espectrometria de massas QP-2010 Plus, (Shimadzu, Kioto, Japão) com injetor split/splitless.

Para as análises cromatográficas por GC×GC foram utilizados dois equipamentos, ambos constituídos por cromatógrafos Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), equipados com amostrador automático Combi

PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça). Os cromatógrafos apresentam também forno secundário (LECO, St. Joseph, MI, EUA) e modulador térmico com quatro jatos de N<sub>2</sub> (*quad jet*), sendo dois jatos quentes que são aquecidos pelo próprio bloco do modulador e dois jatos frios, resfriados por N<sub>2</sub> líquido, gerando duas armadilhas criogênicas em série. Hélio de pureza 99,999% foi o gás de arraste empregado (Linde Gases, Canoas, Brasil) e os detectores foram FID e TOFMS sistema Pegasus IV (LECO, St. Joseph, MI, EUA).

### 3.3 CARVÃO MINERAL

A amostra de carvão mineral foi submetida a processo de quarteamento manual, cominuída em moinho de rolos (SBM, China), moinho de disco orbital (Fritsch, Alemanha) e, por fim, peneirada (60 mesh). O esquema do processo de preparo da amostra pode ser visualizado na **Figura 6**. Este carvão foi seco a 105 °C durante uma hora e trinta minutos<sup>223</sup>.



**Figura 6.** Sequencia de fotos do preparo da amostra de carvão mineral da Carbonífera Cambuí. (a) quarteamento da amostra, (b) processo de cominuição em moinho de bolas, (c) amostra cominuída, (d) moinho de rolos, (e) amostra cominuída no moinho de rolos, (f) moinho de disco orbital, (g) peneiramento da amostra, (h) amostra com granulometria de 60 *mesh*.

### **3.3.1 Análises preliminares de caracterização do carvão**

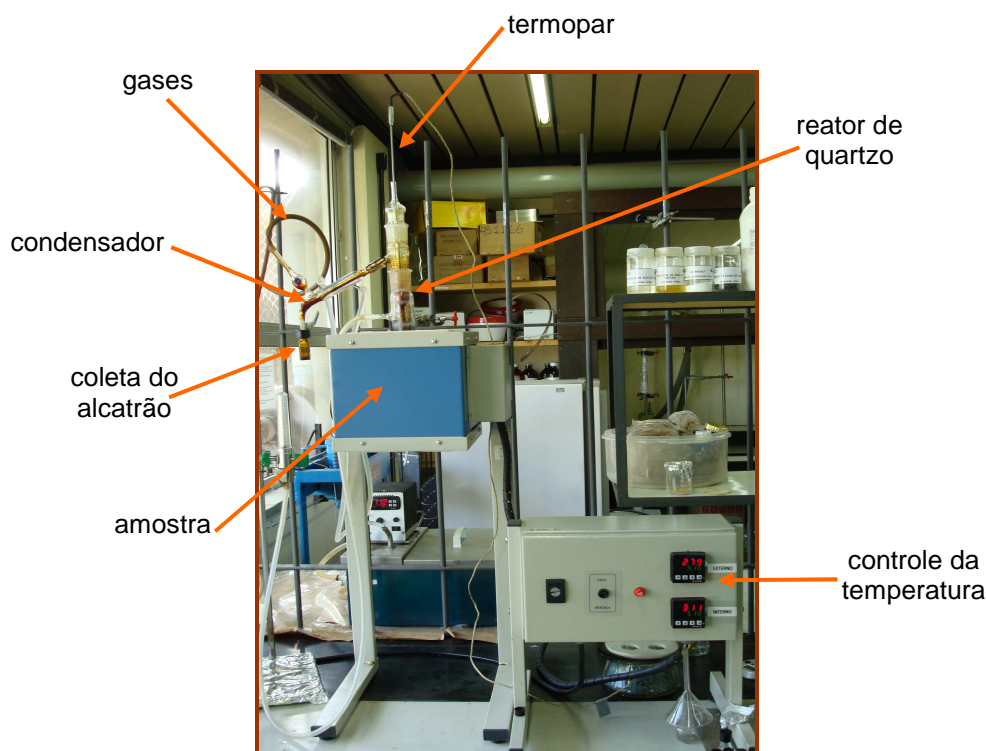
A análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) foi realizada com equipamento Leco CHN-600. O poder calorífico foi determinado em bomba calorimétrica<sup>224</sup>. A análise do teor de cinzas foi realizada pela queima de 1,000 g de carvão, por uma hora, a 800 °C em mufla, conforme NBR 8289<sup>225</sup>. A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,000 grama de amostra, por 5 minutos, a 950 °C, em mufla, seguindo a NBR 8290<sup>226</sup>. Os valores foram corrigidos em relação ao teor de umidade, cujo procedimento consiste na secagem de 1,000 gramas de amostra a 105 °C, conforme NBR 8293<sup>223</sup>.

A determinação do teor de enxofre total e das formas de enxofre sulfático e pirítico foi feita por procedimentos titulométricos, normalizados pela ISO 157<sup>227</sup>. O enxofre orgânico foi determinado por diferença entre os teores de enxofre sulfático e pirítico do teor de enxofre total<sup>227</sup>.

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

### **3.3.2 Pirólise**

Os experimentos de pirólise foram realizados no forno pirolítico descrito no **item 3.2**. Na **Figura 7** pode-se visualizar uma foto do forno utilizado. A fim de verificar quais as condições para que um maior número de compostos orgânicos sulfurados fosse formado, desenvolveu-se um planejamento experimental<sup>228</sup>, o qual foi realizado em duas etapas. Inicialmente foram fixados os valores dos parâmetros que constam da **Tabela VI** e o valor da massa de amostra foi variado. As condições experimentais testadas foram baseadas em trabalhos publicados na literatura<sup>45,229-231</sup>.



**Figura 7:** Foto do forno de pirólise indicando as suas partes.

**Tabela VI.** Parâmetros para determinação do efeito da quantidade de amostra.

<p>Fixas</p>	<p>Tempo de residência: 10 minutos após atingir a temperatura máxima</p> <p>Temperatura: 700 °C</p> <p>Rampa: 20 °C/min</p> <p>Fluxo de Nitrogênio: 1mL/min</p>
<p>Variável</p>	<p>Massas: 1) 10g</p> <p>2) 15g</p> <p>3) 20g</p>

A massa para a qual se obteve o maior rendimento em massa foi fixada nas etapas seguintes, nas quais foram variadas as taxas de aquecimento, temperatura final e tempo de espera após atingir a temperatura máxima, conforme **Tabela VII**.

**Tabela VII.** Parâmetros variados durante o planejamento experimental para amostra de carvão.

Experimento	Taxa (°C/min.)	T final (°C)	Tempo de espera (min.)
4	10	900	0
5	10	900	10
6	10	700	0
7	10	700	10
8	10	500	0
9	10	500	10
10	100	900	0
11	100	900	10
12	100	700	0
13	100	700	10
14	100	500	0
15	100	500	10

Após cada procedimento de pirólise, a quantidade de material condensado foi pesada e soluções de 10.000 mg L<sup>-1</sup> de amostra em DCM foram preparadas, na seqüência, foram diluídas a 1.000 mg L<sup>-1</sup> e encaminhadas para as análises cromatográficas monodimensional e bidimensional abrangente.

### 3.3.3 Técnicas de extração do carvão

Quatro técnicas de extração foram utilizadas para verificar sua eficiência na obtenção de compostos orgânicos sulfurados, empregando-se 10 g de carvão seco: extração acelerada com solvente (ASE), extração assistida por ultrassom (US), extração com fluido supercrítico (SFE) e extração sólido-líquido a baixa temperatura (SLE-LT). Ao término de cada processo, as amostras obtidas foram levadas à secura em evaporador rotatório e posteriormente, soluções de 10.000 mg L<sup>-1</sup> de amostra em DCM foram preparadas e, na seqüência, diluídas a 1.000 mg L<sup>-1</sup> e encaminhadas para análise por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente.

### 3.3.3.1 Extração acelerada com solvente

No aparelho de extração ASE foram utilizadas células de aço inoxidável para extração com capacidade máxima de 100 mL e frascos coletores de vidro com capacidade de 250 mL (**Figura 8**). O carvão foi inserido em um cartucho de papel filtro, o qual foi previamente extraído com acetona:heptano (1:1) em banho de ultra-som por 30 min. Posteriormente a amostra foi colocada na célula de extração do equipamento, que teve o restante do espaço preenchido por pérolas de vidro. As extrações foram realizadas em 3 ciclos, cada um utilizando 60 mL de hexano e posteriormente mais 3 ciclos com o mesmo volume de DCM (extração exaustiva). Os eluatos hexânicos e de diclorometano foram reduzidos até a secura. Este procedimento foi acompanhado de um branco, onde o cartucho foi preenchido apenas com pérolas de vidro. As condições empregadas no equipamento foram 75°C de temperatura e 1500 *psi* de pressão. As condições de extração foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Bechtel e colaboradores <sup>97</sup>.



**Figura 8:** Foto do equipamento de extração acelerada com solvente indicando as suas partes.

### 3.3.3.2 Ultra-som

O carvão foi colocado em Erlenmeyer de 125 mL, ao qual foram adicionados 60 mL de solvente extrator. Um condensador de ar de 37 cm foi adaptado ao



Erlenmeyer para evitar perdas de solvente e analitos por evaporação. Foram realizados 10 ciclos de sonicação, os 3 primeiros usando hexano e os próximos 7 usando DCM (extração exaustiva), cada um deles com duração de 30 min. Após cada ciclo, o material extraído sobrenadante foi filtrado através de papel filtro em um béquer (Figura 9). A temperatura da água do banho foi controlada ( $\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), através da renovação da água do mesmo.

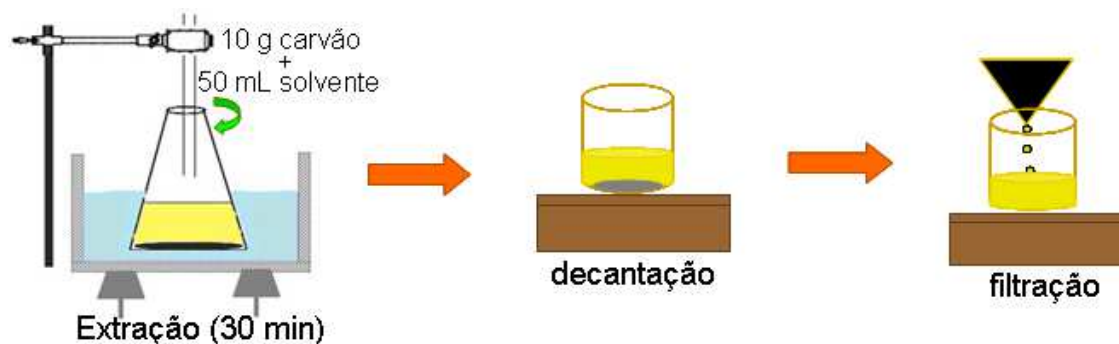
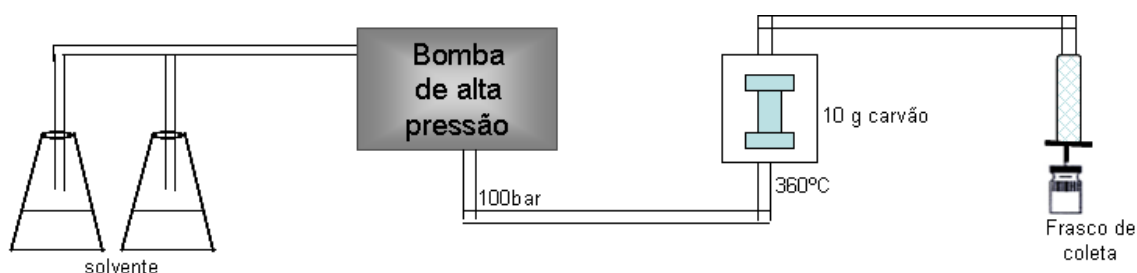


Figura 9: Esquema do sistema de ultra-som.

### 3.3.3.3 Extração com Fluido Supercrítico

As extrações foram realizadas na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim. Utilizou-se um reator microtubo com uma capacidade de cerca de 30 mL. Os solventes foram colocados em um Erlenmeyer fechado e misturados por meio de um dispositivo de agitação mecânica, os quais, depois, alimentaram o sistema de reação por ação de uma bomba de alta pressão. O reator operou à temperatura de  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , monitorada por dois termopares conectados na entrada e na saída do reator. A pressão do sistema foi controlada a 100 bar por um circuito de controle, composto por um transdutor de pressão, um controlador PID e uma válvula eletropneumática. Os extratos foram coletados em frasco de vidro colocado na saída do reator. Um esquema do sistema de SFE empregado pode ser visto na Figura 10.

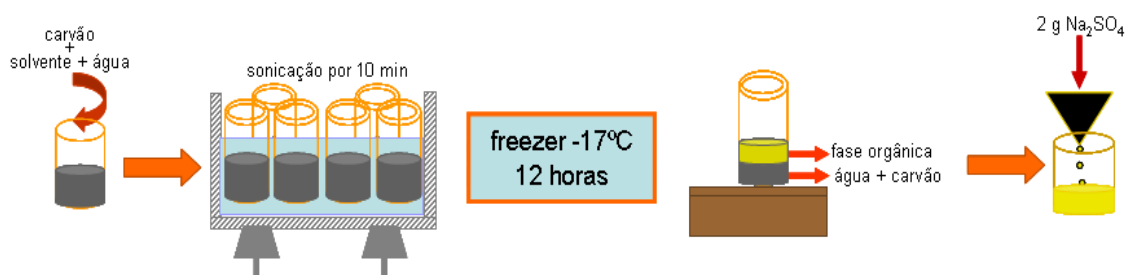


**Figura 10:** Esquema genérico do sistema de extração com fluido supercrítico.

As condições de extração foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Gryglewicz e colaboradores<sup>41,42,75</sup>. As extrações foram realizadas empregando os solventes tolueno puro e também a mistura tolueno: tetrahidrofurano, na proporção 9:1.

### 3.3.3.4 Extração sólido-líquido a baixa temperatura

Esta técnica de extração foi adaptada do trabalho de Queiroz e colaboradores<sup>145</sup>. Consistiu em adicionar 26,6 mL de uma mistura extratora e 13,4 mL de água ao carvão, contido em frascos de vidro com capacidade de 100 mL. Posteriormente, as misturas foram sonicadas por 10 min e resfriadas em freezer a  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  (medidas com termopar tipo Novus) por 12 h. Nesta etapa, a fase aquosa que contém o carvão congela e a fase superior que contém o solvente orgânico e os analitos extraídos permanece líquida. A fase orgânica líquida foi filtrada em papel filtro que continha 2 g de sulfato de sódio (previamente seco a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 h), sendo o papel filtro previamente lavado com acetonitrila (**Figura 11**). Os extratos finais foram levados a secura e após, diluídos em DCM e encaminhados para as análises cromatográficas.



**Figura 11:** Esquema genérico do sistema de extração a baixa temperatura.

As misturas solventes investigadas foram constituídas de acetonitrila e um outro solvente na proporção 1:1 (v/v). Diferentes solventes foram testados para compor estas misturas extratoras: acetona, etanol, diclorometano, benzeno e piridina. Além destes, também foi empregada apenas a acetonitrila, sem outro solvente adicional.

### **3.4 GASÓLEO PESADO**

O gasóleo pesado utilizado neste trabalho foi investigado primeiramente sem etapa de pré-fracionamento. Em um segundo momento, foi empregada uma etapa de pré-fracionamento e por fim, GOP foi pré-fracionado e fracionado por diferentes métodos, empregando-se a cromatografia por troca de ligante com PdCl<sub>2</sub>. O detalhamento de cada etapa será dado na seqüência deste texto.

#### **4.4.1 Gasóleo pesado sem fracionamento e com pré-fracionamento em coluna de alumina**

Para a análise direta da amostra, uma solução de 3.000 mg. L<sup>-1</sup> de GOP foi preparada em diclorometano para análise no GC×GC/TOFMS.

A amostra de GOP foi pré-fracionada por cromatografia em coluna aberta em hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos. Pesou-se 0,35 g de amostra e esta foi adicionada no topo da coluna recheada com sílica ativada (20 g). A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 160 mL de ciclohexano (CH); a fração dos hidrocarbonetos aromáticos com 160 mL de uma mistura CH/DCM, na proporção 3:1 (v/v). As frações obtidas foram concentradas em evaporador rotatório. Após evaporação foram transferidas para frascos de 1,5 mL e encaminhadas para análise.

### **3.4.2 Preparo e caracterização das fases sólidas com cloreto de paládio utilizadas para fracionamento do gasóleo pesado**

Duas fases foram preparadas para posterior utilização no fracionamento, para obtenção dos compostos sulfurados livres de interferentes, empregando-se para ambas: cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ) e sílica gel (SG). A primeira fase utilizada ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ -SG) foi preparada de acordo com Nishioka e colaboradores<sup>173</sup>, na qual o  $\text{PdCl}_2$  foi sorvido fisicamente na superfície da SG. Este é um procedimento convencional, bastante encontrado na literatura científica<sup>43,157,158,165,173,176-178,232</sup>. Na segunda fase empregada, o  $\text{PdCl}_2$  encontra-se ligado quimicamente à SG e o procedimento utilizado para a preparação da mesma consiste em uma modificação do método usado por Japes e colaboradores<sup>22</sup>. Neste caso, o produto obtido, 3-mercaptopropila-sílica gel, foi designado MPSG, que representa a sílica gel quimicamente ligada com o 3-mercaptopropila. O produto final, após adição do  $\text{PdCl}_2$  foi denominado  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG.

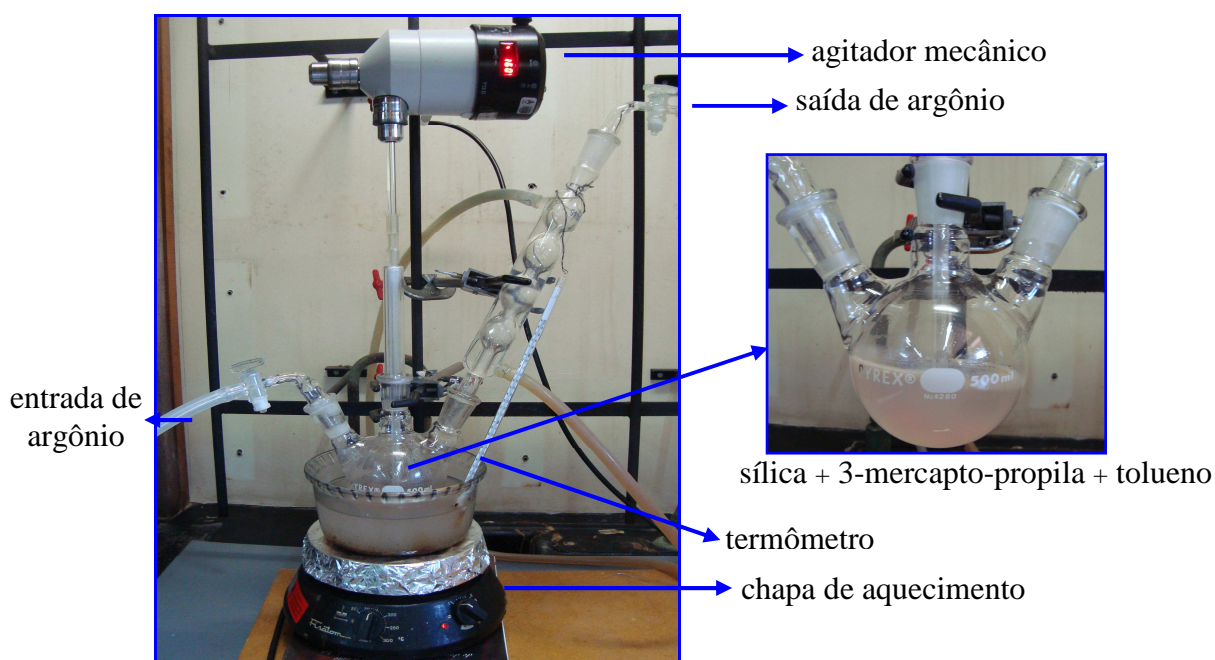
#### **3.4.2.1 Preparo da fase com cloreto de paládio sorvido fisicamente na superfície da sílica gel ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ -SG)**

A fase  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -SG foi desenvolvida de acordo com o procedimento descrito por Nishioka e colaboradores<sup>173</sup> e consistiu, inicialmente, no preparo de 100 mL de uma solução  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{PdCl}_2$  em água bidestilada, com agitação magnética por 30 min. A seguir, esta solução foi misturada a 20 g de SG, sendo a fase líquida separada da sólida por decantação e o material sólido seco em estufa a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h, seguindo-se um período de 24 h a uma temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **3.4.2.2 Preparo da fase com cloreto de paládio ligado quimicamente na superfície da sílica gel ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG)**

O preparo e caracterização da fase  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG foi realizado no laboratório em várias etapas, conforme segue.

A Primeira etapa consistiu na imobilização do 3-mercaptopropil-trimetoxi-silano na superfície da sílica. Sessenta (60) g de sílica gel com diâmetro de partícula entre 0,063-0,200 mm (previamente seca a 150 °C, sob vácuo por 8 horas) foram misturados a 9 mL (50 mmol) de 3-mercaptopropil-trimetoxi-silano e 200 mL de tolueno como solvente. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 48 h sob atmosfera de argônio na temperatura de 80 °C (**Figura 12**). O produto sólido resultante foi filtrado e lavado com tolueno, etanol, água e éter etílico a fim de eliminar o excesso de 3-mercaptopropil-silano. Em seguida, o material sólido foi aquecido, sob vácuo a 80 °C.



**Figura 12.** Foto do arranjo experimental empregado para a realização da reação do 3-mercaptopropila-trimetoxi-silano com a superfície da sílica gel.

A segunda etapa consistiu na imobilização do paládio (II) na superfície da MSPG (material Pd<sup>II</sup>-MPSG). A fim de verificar a concentração ideal de PdCl<sub>2</sub> para a preparação da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG, foram preparadas soluções contendo PdCl<sub>2</sub> e 0,2 g MSPG, nas quais variou-se a concentração de PdCl<sub>2</sub>: 2 10<sup>-5</sup>; 10<sup>-4</sup>; 5 10<sup>-4</sup>; 10<sup>-3</sup>; 5 10<sup>-3</sup>; 10<sup>-2</sup> e 1 M. Estas soluções foram agitadas em mesa agitadora por 5 h. Ao final deste período, após decantação do material sólido, o sobrenadante foi coletado em frascos de vidro e encaminhado para análise por espectrometria de emissão ótica com

plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* - ICP-OES).

A concentração ideal da solução de PdCl<sub>2</sub> a ser adicionada a MSPG foi obtida através da construção da isoterma de adsorção e o valor obtido foi de 1,2 mmol g<sup>-1</sup>. Logo após a decantação, o sólido foi seco a 90°C por 12 horas e então a temperatura do forno foi ajustada para 200 °C por mais 24 horas.

### **3.4.2.3 Caracterização dos materiais: 3-mercaptopropila-sílica gel e 3-mercaptopropila-sílica gel quimicamente ligado a cloreto de paládio**

Os materiais MSPG e Pd<sup>II</sup>-MSPG foram caracterizados por análise de carbono elementar, termogravimetria, isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho (do inglês, *Infrared Spectroscopy* - IR), microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscope* - SEM), e espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS). Estas análises são descritas a seguir.

Análise elementar: utilizou-se um equipamento CHN Perkin Elmer, analisador CHNS/O, modelo 2400 (Maryland, EUA).

Termogravimetria: utilizou-se um analisador modelo TGA Q5000 (TA Instrument, New Castle, EUA), com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 700 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub>.

Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>: as análises foram feitas no ponto de ebulição do nitrogênio líquido, usando-se um equipamento Micromeritics Krypton Tristar II 3020, conectado a um sistema de linha de vácuo dotada de bomba turbomolecular, equipada com um barômetro capilar de mercúrio. As amostras foram previamente desgaseificadas a 140 °C, sob vácuo, por 4 h. A área específica foi determinada através da técnica multiponto BET (Brunauer, Emmett and Teller)<sup>233</sup> e a distribuição de tamanho de poros foi obtida usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda)<sup>234</sup>.

Análises de espectroscopia no infravermelho (IR): foram preparados discos de material puro, com diâmetro de 2,5 cm, pesando 100 mg, os quais foram aquecidos

a temperatura de 140 °C por 60 min, sob vácuo ( $10^{-2}$  Torr). As análises foram realizadas utilizando-se um Espectrofotômetro no Infravermelho modelo Prestigie 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão). A célula de IR permite a obtenção de espectros da amostra termicamente tratada, sem exposição à atmosfera ambiente<sup>235</sup>. O espectro foi obtido à temperatura ambiente com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 150 *scan* cumulativos.

Microscopia eletrônica de varredura (SEM): amostras de sílica pura, MSPG e Pd<sup>II</sup>-MPSG foram dispersas em fita dupla face em um suporte de alumínio, sendo revestidas com uma película fina de carbono, usando-se um equipamento de quimiluminescência de enxofre SCD 050 Sputter Coater (Baltec, Liechtenstein, Alemanha). As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico modelo JSM 5800 (Jeol, Tóquio, Japão), acoplado a um detector espectroscópico de raios X de energia dispersiva, (do inglês, *Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDS)

### 3.4.3 Fracionamento do gasóleo pesado

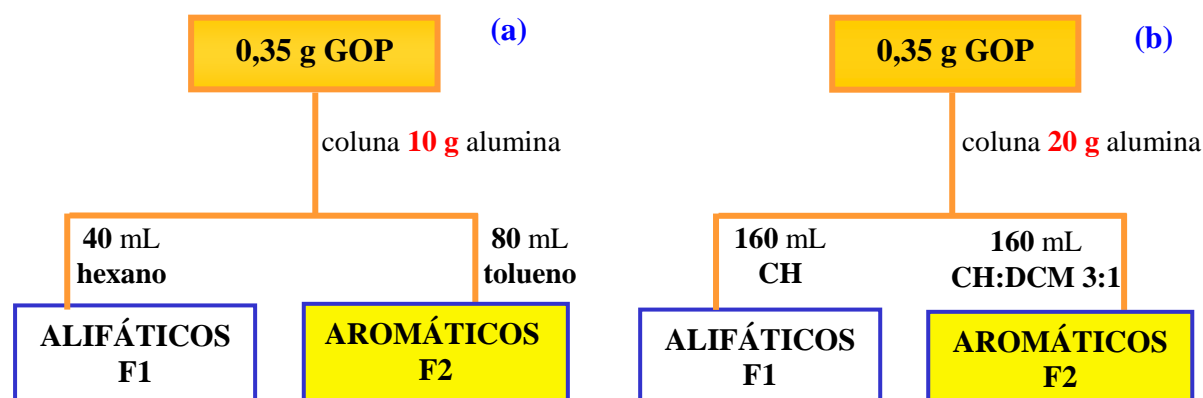
Os procedimentos de fracionamento foram feitos em triplicata, juntamente com branco de procedimento, em coluna de vidro, cujas dimensões eram de 250 mm de comprimento por 25 mm de largura. A amostra foi dissolvida em pequena quantidade de DCM, sendo esta solução misturada a 0,5 g de sílica ou alumina. Na seqüência, o DCM foi evaporado à temperatura ambiente e a mistura seca foi adicionada ao topo da coluna. Os extratos, obtidos ao final dos procedimentos, foram secos em evaporador rotatório. Para a separação dos OSC foi empregada a cromatografia por troca de ligante (LEC) usando cloreto de paládio adsorvido na superfície da sílica gel e cloreto de paládio ligado quimicamente a superfície da sílica gel, conforme descrito nos **itens 3.4.2.1 e 3.4.2.2**.

### 3.4.4 Pré-fracionamento

O pré-fracionamento do GOP foi realizado a fim de separar os compostos alifáticos dos aromáticos. Dois métodos diferentes foram testados. O primeiro foi desenvolvido por Nishioka<sup>173</sup>, com algumas modificações introduzidas por Rudzinski

e colaboradores <sup>158</sup>, no qual, a coluna de vidro foi preenchida com 10 gramas de alumina suspensa em *n*-hexano. Uma determinada massa de GOP (0,35 g) foi preparada de acordo com procedimento já descrito e adicionada à coluna. A primeira fração (F1), que corresponde aos hidrocarbonetos alifáticos, foi eluída com 40 mL de *n*-hexano. A segunda fração (F2), onde estão presentes os compostos aromáticos (entre eles os sulfurados), foi eluída com 80 mL de tolueno. Este procedimento foi designado como procedimento A (**Figura 13a**).

O procedimento B foi sugerido por grupo de pesquisa da Universidade de Münster <sup>236</sup>, no qual uma coluna de vidro foi preenchida com 20 g de alumina suspensa em *n*-hexano. Uma determinada massa de GOP (0,35 g) foi submetida ao mesmo tratamento descrito no parágrafo anterior. A primeira fração (F1), que correspondente aos hidrocarbonetos alifáticos, foi eluída com 160 mL de ciclo hexano (CH). A segunda fração (F2), onde estão presentes os hidrocarbonetos aromáticos (entre eles, os sulfurados), foi eluída com 160 mL de uma mistura CH/DCM, na proporção 3:1 (v/v) (**Figura 13b**).



**Figura 13.** Esquema ilustrativo do pré-fracionamento do gasóleo pesado. **(a)** procedimento convencional, desenvolvido por Nishioka **(b)** procedimento sugerido pelo grupo de pesquisa da Universidade de Münster.

### 3.4.5 Fracionamento dos compostos sulfurados com a fase Pd<sup>II</sup>-SG

Em uma coluna aberta, foram adicionadas 5 g da fase Pd<sup>II</sup>-SG e a F2 proveniente do procedimento A. Os PAH foram eluídos com 30 mL da mistura *n*-



hexano/clorofórmio na proporção 1:1 (v/v), os PASH foram eluídos com 50 mL de *n*-hexano/clorofórmio 1:1 e os compostos aromáticos policíclicos sulfurados (SPAC) com 100 mL de éter etílico/clorofórmio 1:9. Nesta última fração, OSC mais polares eluem complexados ao paládio, sendo que a destruição destes complexos foi realizada pela adição de 30 µL de dietilamina, havendo posterior redução de volume da amostra a aproximadamente 0,5 mL. Este material é submetido à eluição com 50 mL de benzeno em uma nova coluna contendo 10 g de alumina neutra<sup>43,158</sup>. Este procedimento foi designado de procedimento 1 e está ilustrado na **Figura 14a**.

O procedimento designado como 2 utilizou a fase Pd<sup>II</sup>-SG, e solventes diferentes, conforme ilustrado no esquema da **Figura 14b**, em uma coluna de vidro preenchida com 10 g de Pd<sup>II</sup>-SG e a F2 do gásóleo pesado do procedimento B. A primeira fração, correspondente aos PAH, foi eluída com 100 mL de uma mistura de CH:DCM na proporção 9:1. A segunda fração, onde estão presentes os PASH, foi eluída com 200 mL de uma mistura CH/DCM na proporção 7:3, contendo 1% de isopropanol. A terceira fração (SPAC), foi eluída com 200 mL de CH:DCM 7:3 e 1% de isopropanol saturado com amônia (NH<sub>3</sub>)<sup>22</sup>. A retirada de paládio dos últimos dois extratos foi realizada através de quatro procedimentos:

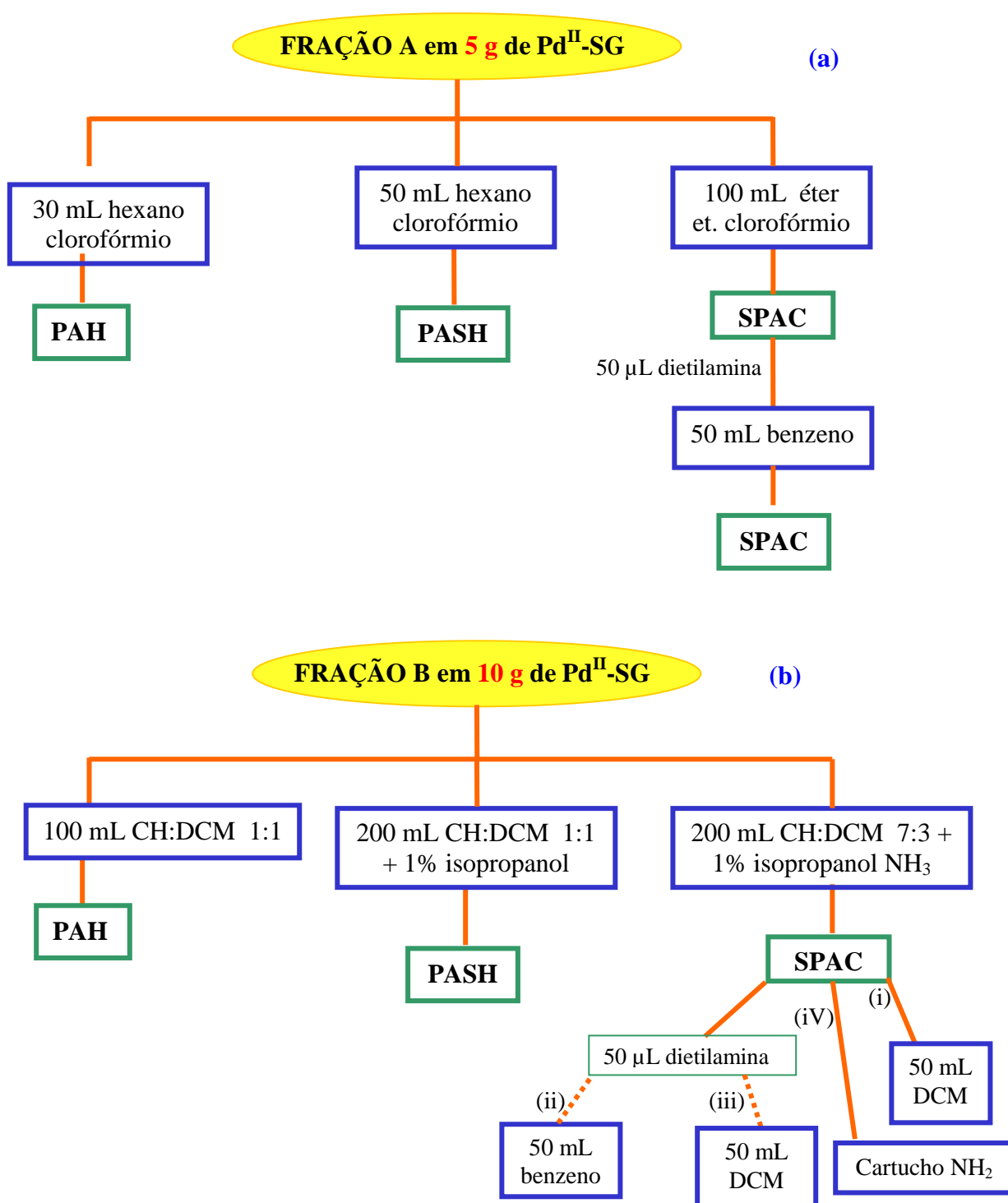
(i) passagem do eluato por coluna de vidro preenchida com 5 g de alumina, utilizando-se 50 mL de diclorometano.

(ii) adição de 50 µL de dietilamina ao eluato e passagem da amostra resultante por coluna de vidro preenchida com 5 g de alumina, utilizando-se 50 mL de benzeno, de acordo com procedimento de Nishioka<sup>43</sup>.

(iii) procedimento idêntico ao (ii), à exceção do eluente que foi o DCM.

(iv) passagem do eluato por cartucho de fase amino, de acordo com Rudzinsky e colaboradores<sup>158</sup>.

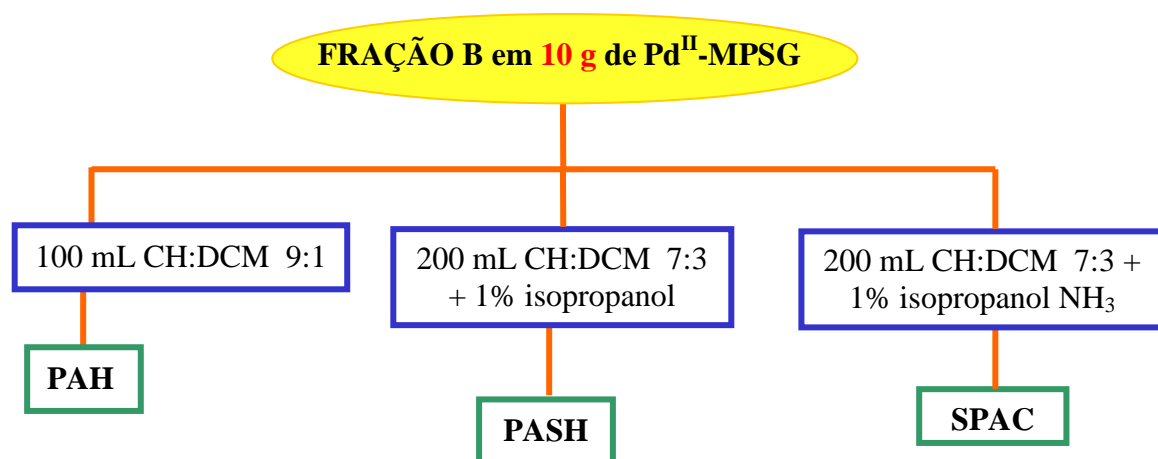
As frações resultantes foram evaporadas em evaporador rotatório e transferidas para frascos de vidro de 1,5 mL, para posterior análise cromatográfica.



**Figura 14.** Esquema ilustrativo do fracionamento do gasóleo pesado, utilizando-se a fase que contém cloreto de paládio (II) adsorvido na superfície da sílica gel (Pd<sup>II</sup>-SG). A fração A corresponde àquela obtida através do procedimento A e a fração B aquela do procedimento B.

### 3.4.6 Fracionamento dos compostos sulfurados com a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG

O fracionamento utilizando-se a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG foi designado de procedimento 3, no qual, os eluentes empregados estão de acordo com sugestão do grupo de pesquisa da Universidade de Münster <sup>236</sup>. Uma coluna de vidro foi preenchida com 10 g da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG suspensa em ciclohexano (CH). As F2 do GOP foram preparadas de acordo com o procedimento B, descrito no **item 3.4.4**. A primeira fração, que correspondente aos PAH, foi eluída com 100 mL de uma mistura de CH:DCM na proporção 9:1. A segunda fração, onde estão presentes os PASH, foi eluída com 200 mL de uma mistura CH/DCM na proporção 7:3, contendo 1% de isopropanol. A terceira fração (SPAC) foi eluída com 200 mL de CH:DCM 7:3 e 1% de isopropanol saturado com NH<sub>3</sub>. Na **Figura 15** é possível visualizar um esquema do fracionamento.



**Figura 15.** Esquema ilustrativo do fracionamento do gasóleo pesado utilizando-se a fase com paládio ligado quimicamente na superfície da sílica gel (Pd<sup>II</sup>-MPSG).

## 3.5 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

### 3.5.1 Cromatografia gasosa monodimensional

As amostras de alcatrão, betume de carvão e GOP foram injetados com as seguintes condições otimizadas: modo *splitless*, temperatura do injetor e interface de

280 °C, volume de injeção 1µL, programação de temperatura do forno iniciou em 40 °C, onde permaneceu por 1 minuto e a taxa de aquecimento empregada foi de 4 °C/min até 280 °C permanecendo o forno, na temperatura máxima por 5 minutos. Utilizou-se impacto eletrônico de 70 eV e modo de varredura total do espectro de massas (modo SCAN) na faixa de 45 a 500 uma.

As amostras também foram analisadas no modo SIM, através do monitoramento dos seguintes íons: 89, 97, 110, 111, 126, 125, 134, 140, 147, 148, 162, 160, 161, 176, 175, 190, 184, 185, 188, 198, 197, 212, 211, 225, 226, 234, 240, 247, 248, 250, 260, 261.

Todas as amostras obtidas nos experimentos de pirólise bem como nos diferentes métodos de extração de betume de carvão, foram analisadas qualitativamente por 1D-GC/qMS no modo varredura de íons (SCAN) e monitoramento de íons (SIM). Para as amostras de GOP, a GC/qMS foi empregada para a análise das frações obtidas nos diferentes métodos de fracionamento investigados, utilizando apenas o modo SCAN. A identificação tentativa dos OSC foi realizada com base em informações da literatura relacionadas à ordem de eluição de OSC em condições cromatográficas semelhantes.<sup>7,27,237</sup>

### **3.5.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente**

O conjunto de coluna empregado para a análise dos OSC foi a coluna DB-5 (5% difenil-95% dimetilpolisiloxano) de 30 m (0,25 mm x 0,25 µm) na <sup>1</sup>D e a coluna DB-17 (50% fenil-50% metilpolisiloxano) de 1,81m (0,18mm x 0,18µm). A escolha deste conjunto de colunas foi feito de acordo com dados da literatura científica (colunas mais empregadas para análise dos OSC) e também de acordo com a disponibilidade de colunas no laboratório. Foram avaliados os seguintes parâmetros: diferença de temperatura entre os fornos: 5, 10 e 15 °C período de modulação (2, 3, 4, 5, 8, 10 e 12 segundos), períodos de duração de jato quente (20%, 45% e 80% do período de modulação).

Os parâmetros foram ajustados de acordo com a natureza de cada matriz, a fim de minimizar o fenômeno de pico fora de ciclo e também melhorar a distribuição dos picos cromatográficos no espaço de separação para o alcatrão, o betume e o GOP.

As melhores condições de análise para as amostras de **alcatrão** foram: taxa de aquisição de 100 Hz, voltagem de -1587V, diferença de temperatura entre os fornos ( $\Delta T$ ) de 15 °C, temperatura da fonte de íons de 250 °C e da linha de transferência de 280 °C, período de modulação de 12 segundos. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C por 1 minuto, tendo sido aquecido de 4 °C/min até 280 °C, onde permaneceu por 5 min. Para os **betumes**, as condições de análise foram as mesmas, à exceção do período de modulação, que foi 10 s e do  $\Delta T$  que foi de 10. No **GOP** as condições foram iguais às do alcatrão, exceto o período de modulação que foi de 4 s.

### **3.5.3 Procedimento adotado para estudo comparativo 1D-GC/qMS e GCxGC/TOFMS**

O estudo dos compostos orgânicos sulfurados nos cromatogramas foi realizado, inicialmente, utilizando-se íons característicos destes compostos no modo Monitoramento de Íon Extraído (do inglês, *Extracted Ion Monitoring* -EIM), tanto em 1D-GC, como em GCxGC. Em um passo seguinte, a confirmação da presença destes compostos foi feita pela comparação dos espectros de massas dos compostos em estudo com aqueles da biblioteca Wiley 6<sup>a</sup> edição em 1D-GC/qMS e com a biblioteca comercial NIST para GCxGC. Foram considerados compostos orgânicos sulfurados aqueles que apresentaram similaridade acima de 70% com os espectros da biblioteca.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARVÃO

#### 4.1.1 Análises preliminares de caracterização do carvão

Com o objetivo de caracterizar o carvão proveniente da carbonífera Cambuí, procedeu-se às análises imediata e elementar, obedecendo às normas da ABNT e ASTM (grupo de análises realizadas no carvão, objetivando caracterizá-lo quanto aos teores de matéria volátil, cinzas, carbono fixo). Na **Tabela VIII** encontram-se os resultados das análises, que representam a média de três amostras. De acordo com a classificação ASTM D 388-95<sup>56</sup>, que se baseia no teor de matéria volátil e poder calorífico, este carvão pode ser classificado como sub-betuminoso-A, o qual também é conhecido como hulha. A hulha é composta de carbono, restos vegetais, elementos voláteis, detritos minerais e água. É empregada tanto como combustível, quanto como redutor de óxidos de ferro e, devido às suas impurezas, na síntese de milhares de substâncias de uso industrial<sup>238</sup>.

**Tabela VIII.** Análise imediata e elementar do carvão em estudo.

Análise Imediata	Teor médio (%)	Análise Elementar	Teor médio (%)
Cinzas	29,85 %	Carbono	42,44
Matéria volátil	28,26 %	Hidrogênio	2,88
Carbono fixo	41,89 %	Nitrogênio	0,94
Poder calorífico	5.250 Kcal. Kg <sup>-1</sup>	Enxofre Total	2,83
		Enxofre Pirítico	1,69
		Enxofre Sulfático	0,25
		Enxofre Orgânico	0,88

As características descritas acima justificam o principal uso do carvão obtido na carbinífera Cambuí: a geração de energia da usina termelétrica de Figueira, de propriedade da Companhia Paranaense de Energia - COPEL, sendo também empregado como insumo na produção de cimento. Este carvão possui uma alta concentração de enxofre quando comparado com os teores de enxofre do carvão do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, que em média são inferiores a 2% <sup>239</sup>. O elevado teor de enxofre orgânico é característico do carvão paranaense e se deve ao tipo de formação geológica da região.

O emprego deste carvão tanto na termelétrica, quanto nas indústrias que o utilizam como insumo, libera gases poluentes como SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> o que provoca, além os impactos ambientais, efeitos adversos na saúde humana. Além disso, outros compostos sulfurados tóxicos podem resultar da conversão do carvão quando este é aquecido, danificando os equipamentos, o que implica em impacto negativo, tanto em termos ambientais, como econômicos.

#### **4.1.2 Pirólise**

A maioria dos estudos publicados na literatura sobre OSC em carvão referem-se a variáveis do processo de pirólise. Trabalhos detalhados sobre caracterização e identificação de enxofre orgânico usando a cromatografia gasosa não são comuns na literatura. Assim, o objetivo da aplicação da pirólise a esta matriz foi a caracterização detalhada dos compostos orgânicos sulfurados presentes no alcatrão obtido via pirólise.

O rendimento do alcatrão (m/m) alcançado para cada procedimento de pirólise está na **Tabela IX**.

O uso de 15 g de carvão resultou em melhor rendimento do que 10 e 20 g (experimentos 1, 2 e 3 da **Tabela IX**) e foi escolhido para todos os outros experimentos realizados. A seguir foram variados os parâmetros temperatura final e taxa de aquecimento. O melhor resultado em alcatrão foi alcançado quando se empregou temperaturas e taxas de aquecimento mais elevadas. Estudos anteriores



com carvão sub-betuminoso também relatam maiores rendimentos de alcatrão em temperaturas mais elevadas, entre 850 e 1000 °C <sup>45</sup>.

**Tabela IX.** Rendimentos obtidos nas diferentes condições de pirólise para o carvão em estudo.

Experimento	Massa(g)	$\Delta T$ - °C (t <sub>final</sub> , min)	Taxa (°C min <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
1	10	$T_{amb} - 700$ (*)	20	1,2
2	15	$T_{amb} - 700$ (*)	20	4,5
3	20	$T_{amb} - 700$ (*)	20	3,8
4	15	$T_{amb} - 900$ (10)	10	1,8
5	15	$T_{amb} - 900$ (10)	10	2,2
6	15	$T_{amb} - 700$ (*)	10	3,5
7	15	$T_{amb} - 700$ (10)	10	3,7
8	15	$T_{amb} - 500$ (*)	10	3,1
9	15	$T_{amb} - 500$ (10)	10	3,2
10	15	$T_{amb} - 900$ (*)	100	4,4
11	15	$T_{amb} - 900$ (10)	100	4,5
12	15	$T_{amb} - 700$ (*)	100	2,3
13	15	$T_{amb} - 700$ (10)	100	2,9
14	15	$T_{amb} - 500$ (*)	100	4,2
15	15	$T_{amb} - 500$ (10)	100	4,3

$T_{amb}$ : temperatura ambiente;  $t_{final}$ : temperatura final que foi mantida para este intervalo de tempo; (\*) processo de pirólise foi imediatamente interrompido após atingir a temperatura final.

#### 4.1.3 Análises dos alcatrões por cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC/qMS e bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)

A literatura relata que a quantidade de OSC no alcatrão de carvão é baixa e depende do tipo, origem e localização geográfica do carvão <sup>153,195,240</sup>. Coeluições com PAH são comuns neste tipo de matriz, os quais estão em intensidade maior do que os compostos sulfurados, prejudicando o processo de detecção e identificação

destes últimos <sup>27</sup>. Esta informação está em conformidade com os resultados obtidos neste trabalho, pois as quinze amostras de alcatrão (**Tabela IX**) foram analisadas por GC/qMS no modo varredura e o número de compostos orgânicos sulfurados encontrados foi baixo ou inexistente, sendo o experimento 12 o que apresentou o maior número de OSC, 11 no total. Tendo em vista o poder de separação, detecção, identificação e resolução espectral da GCxGC/TOFMS para amostras complexas <sup>204</sup>, bem como a ausência de informações na literatura relativas à identificação de OSC em carvão, a técnica foi aplicada e melhores resultados foram obtidos, como pode ser visto na **Tabela X**. As condições de análise utilizadas na GCxGC/TOFMS estão descritas no **item 3.5.2**.

**Tabela X.** Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados nos alcatrões obtidos com diferentes condições de pirólise.

Exp	compostos orgânicos sulfurados identificados (número de isômeros)	T*
1	C1-benzotiofeno (3), C2-benzotiofeno (10) C3-benzotiofeno (7),	20
2	C1-tiofeno (3), C2-tiofeno (1), C3-tiofeno (2), C4-T (4), benzotiofeno, C1-benzotiofeno (3), C2-benzotiofeno (11), C3-benzotiofeno (4), C4-benzotiofeno (7), dibenzotiofeno, C1-dibenzotiofeno (2), C2-NT (1),	38
3	C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (5), C3-benzotiofeno (9), C4-benzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (1) ciclopentatiapirano (1)	21
4	C2-tiofeno (2), C3-tiofeno (3), C4-T (2), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (9), C3-benzotiofeno (10), C4-benzotiofeno (1), ciclopentatiapirano, C1-dibenzotiofeno (2), tioxanteno (1)	34
5	Benzotiofeno (1), C2-benzotiofeno (5), C3-benzotiofeno (8), C4-benzotiofeno (3), C1-benzotiofeno (4), dibenzotiofeno (1), tioxanteno (1)	20
6	Undecano tiol (2), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (9), C3-benzotiofeno (5), C4-benzotiofeno (2), ciclopentatiapirano (1),	23
7	Benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (10), C3-benzotiofeno (10), C4-benzotiofeno (3), dibenzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (4)	33
8	undecanotiol (1), C3-tiofeno (4), benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (11), C3-benzotiofeno (7), C4-benzotiofeno (1) dibenzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (1), C2-naftotiofeno (1), tioxtno (1)	33

## Continuação da Tabela X

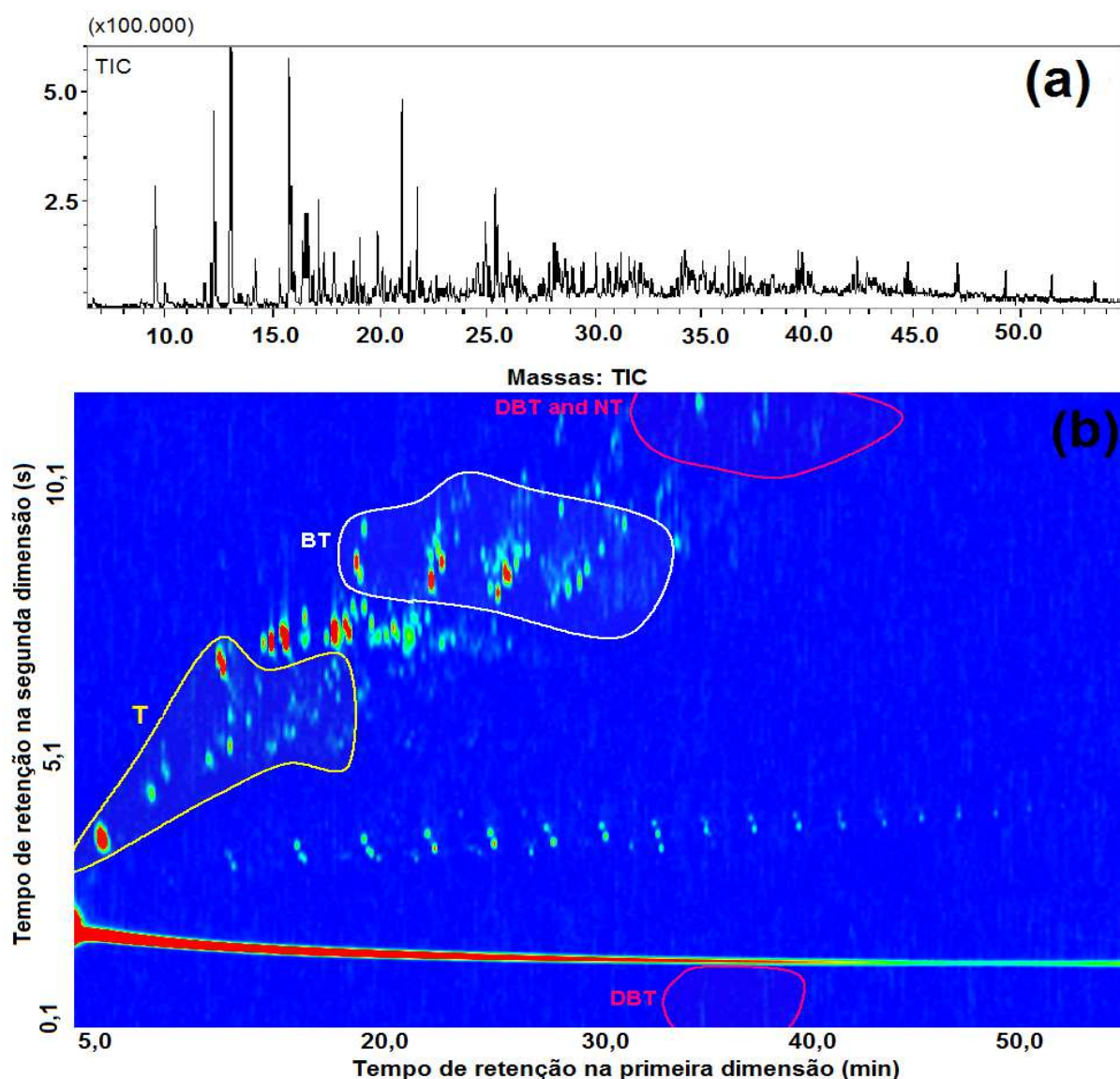
Exp	compostos orgânicos sulfurados identificados (número de isômeros)	T*
9	C2-tiofeno (1) C3-tiofeno (8), C4-tiofeno (1), benzotiofeno (2), C1-benzotiofeno (3), C3-benzotiofeno (2), C2-benzotiofeno (8), C4-benzotiofeno (3), benzonaftotiofeno(1), C1-dibenzotiofeno(1),	30
10	Undecano tiol (1), C2-tiofeno (3), C3-tiofeno (8), C4-tiofeno (5), benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (8), C3-benzotiofeno (9), C4-benzotiofeno (6), dibenzotiofeno (1), C2-naftotiofeno (1), C2-dibenzotiofeno (7)	54
11	C1-tiofeno (2), C2-tiofeno (7), C3-tiofeno (5), C4-tiofeno (6), ciclopentatiapirano (1), benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (10), C3-benzotiofeno (12), C4-benzotiofeno (3), dibenzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (3), naftotiofeno (2)	62
12	C2-tiofeno (2), C3-tiofeno (3), C4-tiofeno (6), ciclopentatiapirano (1), benzotiofeno (2), C1-benzotiofeno (3), C2-benzotiofeno (5) C3-benzotiofeno (3), C4-benzotiofeno (18), dibenzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (4), C2-dibenzotiofeno (3), naftotiofeno (1), C2-naftotiofeno (5), tioxanteno (1)	78
13	Nenhum composto detectado, devido a problemas técnicos	
14	C2-tiofeno (1), C3-tiofeno (7), C4-tiofeno (4), benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (4), C2-benzotiofeno (15), C3-benzotiofeno (7), C4-benzotiofeno (3), dibenzotiofeno (1)	43
15	C2-tiofeno (3), C3-tiofeno (3), C4-tiofeno (12), benzotiofeno (1), C1-benzotiofeno (7), C2-benzotiofeno (11) C3-benzotiofeno (7), C4-benzotiofeno (4), tioxanteno (1), C2-naftotiofeno (1), dibenzotiofeno (1), C1-dibenzotiofeno (2), ciclopentatiapirano (1)	54

T\*: número total de compostos sulfurados tentativamente identificados. CX: indica o número de carbonos do(s) grupo(s) ligados ao anel que contém enxofre.

Foi realizado um estudo mais detalhado do alcatrão obtido no experimento 12 (**Tabela X**), comparando-se 1D-GC no modo varredura, EIM e SIM e GC×GC/TOF no modo corrente iônica total e íon extraído, visto que este experimento foi o que apresentou o maior número de compostos sulfurados tanto por 1D-GC/qMS quanto por GC×GC/TOF. Vale destacar que o experimento 12 não foi o que resultou no

maior rendimento de alcatrão, mas apresentou maior número de OSC. Comportamento semelhante foi observado em outros experimentos, e, portanto, pode-se dizer que maiores temperaturas de pirólise não estão relacionadas à obtenção de maior número de OSC.

A **Figura 16** apresenta os cromatogramas obtidos por 1D-GC e GCxGC. O número total de componentes tentativamente identificados por 1D-GC foi 131 e por GCxGC foi 1366 para uma razão S/N mínima de três.



**Figura 16.** Cromatogramas no modo corrente iônica total para 1D-GC/qMS (a) e GCxGC/TOFMS (b). Condições cromatográficas descritas no **item 3.5.2**. Regiões destacadas para tiofenos (T), benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos (DBT e NT). Picos fora de ciclo são observados para a região de eluição dos DBT.

Os OSC tentativamente identificados em ambos os casos estão na **Tabela XI**, com um total de 11 compostos por 1D-GC e 78 por GCxGC, modo corrente iônica total.

**Tabela XI.** Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados em 1D-GC/qMS e GCxGC /TOFMS para a amostra de número 12 (**Tabela X**).

íons <sup>a</sup>	1D-GC/qMS			GCxGC/TOFMS		
	Nome do composto	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	t <sub>R</sub>		S <sup>b</sup>
				<sup>1</sup> D	<sup>2</sup> D	
97, 98, 45	C1-tiofeno			5,7	4,1	860
110, 66	C2-tiofeno			11,3	7,6	790
111, 126	C3-tiofeno	9,6	70	11,3	5,4	740
111, 126	C3- tiofeno			11,7	5,7	800
111, 126	C3- tiofeno			12,1	5,5	850
111, 126	C3- tiofeno			12,7	6,0	700
111, 126	C3- tiofeno			13,1	6,2	860
125, 140	C4-tiofeno			14,5	5,9	790
125, 140	C4-tiofeno			15,3	5,8	830
125, 140	C4-tiofeno			15,7	6,1	760
125, 140	C4-tiofeno			16,1	6,3	750
125, 140	C4-tiofeno			17,1	6,3	780
134, 89, 63	benzotiofeno	17,34	89	19,7	9,5	920
134, 89, 45	ciclopentatiapirano			19,7	8,3	930
147, 148	C1- benzotiofeno	20,8	70	22,9	9,2	890
147, 148	C1- benzotiofeno	21,6	79	23,1	9,0	900
147, 148	C1- benzotiofeno			23,3	8,9	900
147, 148	C1- benzotiofeno			23,5	9,2	700

## Continuação da Tabela XI

íons <sup>a</sup>	Nome do composto	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	íons <sup>a</sup>
147, 148	C1- benzotiofeno			23,7	9,5	900
162, 161	C2- benzotiofeno	24,4	77	26,3	8,7	860
162, 161	C2- benzotiofeno			26,5	8,9	750
147, 162	C2- benzotiofeno			26,7	9,1	840
162, 161	C2- benzotiofeno	25,12	79	26,9	8,7	860
162, 161	C2- benzotiofeno			26,9	9,0	840
162, 161	C2- benzotiofeno	24,9	78	27,3	9,1	830
162, 161	C2- benzotiofeno			27,3	8,3	860
147, 162	C2- benzotiofeno			27,5	9,3	820
162, 147	C2- benzotiofeno			27,7	9,0	760
161, 176	C3- benzotiofeno			29,1	8,6	800
176, 161	C3- benzotiofeno			29,7	8,4	840
176, 161	C3- benzotiofeno			29,7	9,0	700
176, 161	C3- benzotiofeno		72	29,9	8,7	870
176, 161	C3- benzotiofeno	28,6	78	30,1	8,4	710
176, 161	C3- benzotiofeno			30,1	9,1	750
176, 161	C3- benzotiofeno	29,2	73	30,3	8,6	720
161, 176	C3- benzotiofeno			30,5	8,4	780
176, 161	C3- benzotiofeno			30,5	8,7	840
176, 161	C3- benzotiofeno			30,5	9,2	800
161, 176	C3- benzotiofeno			30,9	8,9	770
161, 176	C3- benzotiofeno			31,1	8,7	780
161, 176	C3- benzotiofeno			31,3	9,1	820
161, 176	C3- benzotiofeno			31,5	9,1	740

## Continuação da Tabela XI

íons <sup>a</sup>	Nome do composto	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	íons <sup>a</sup>
176, 161	C3-benzotiofeno			32,3	9,7	700
176, 161	C3-benzotiofeno			32,5	8,3	750
176, 161	C3-benzotiofeno			32,5	9,4	740
175, 190, 147	C4- benzotiofeno			32,7	8,4	720
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			32,5	8,3	760
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			33,1	8,7	720
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			33,3	8,4	740
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			33,5	8,5	710
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			34,1	8,7	730
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			34,3	8,8	760
175, 190, 176	C4- benzotiofeno			35,1	8,9	720
184, 139, 50	dibenzotiofeno	35,6	76	37,9	0,5	900
184, 139, 45	naftobenzotiofeno			38,5	0,9	890
184, 139, 45	naftobenzotiofeno			36,9	11,8	890
184, 139, 45	naftobenzotiofeno			37,1	0,2	890
198, 197, 199, 99	C1- dibenzotiofeno	38,9	77	39,5	11,4	830
198, 197, 199, 99	C1- dibenzotiofeno			40,1	11,2	820
198, 197, 199, 99	C1- dibenzotiofeno			40,5	11,7	780
198, 197, 199, 99	C1- dibenzotiofeno			40,7	11,6	910
198, 197,199,165	C1- naftotiofeno			39,5	10,8	830
197, 198	tioxanteno			41,3	0,1	780
212, 211,197,178	C2- dibenzotiofeno			42,1	10,9	770
212, 211,197,165	C2-naftotiofeno			42,5	10,8	700
212, 211,197,105	C2- dibenzotiofeno			42,7	10,9	820

## Continuação da Tabela XI

íons <sup>a</sup>	Nome do composto	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	t <sub>R</sub>	S <sup>b</sup>	íons <sup>a</sup>
212, 211, 197,	C2-naftotiofeno			42,9	11,3	740
212, 211, 197,	C2- dibenzotiofeno			43,1	11,2	810
212, 211, 197,	C2-naftotiofeno			43,3	11,2	810
212, 211, 197,	C2- dibenzotiofeno			43,9	11,7	770
212, 211, 197,	C2-naftotiofeno			44,3	11,7	820
212, 211, 197,	C2-naftotiofeno			44,5	11,8	750
260, 261, 130	C1-benzonaftotiofeno			54,3	11,6	890
260, 261, 130	C1-benzonaftotiofeno			54,7	2,2	800

<sup>a</sup> íons característicos apresentados em ordem crescente de importância.

<sup>b</sup> S: similaridade entre o espectro de massas do composto presente no alcatrão e o da biblioteca comercial.

O emprego da ferramenta EIM do GC/qMS, permitiu a identificação de 17 OSC, número maior do que o identificado no modo varredura, visto que a seleção de íons de interesse característicos de OSC permite observar seletivamente estes sulfurados, geralmente menos intensos relativamente a outros tipos de compostos majoritários, de outras classes, que co-eluem com os mesmos. Resultados obtidos por 1D-GC/qMS, no modo EIM, mostraram várias coeluições entre OSC e também entre estes analitos de outras classes de compostos, como por exemplo aromáticos, fenóis e PAH e serão discutidos ao longo deste texto.

A análise da amostra por 1D-GC/qMS empregando os íons característicos de OSC, no modo SIM (íons selecionados para estudo estão no **item 3.5.1** da experimental) revelou que a intensidade de sinal aumentou para a maioria dos íons investigados, com exceção dos íons 125+140, característicos do C4-tiofeno; dos íons 147+162, característicos do C2-BT, dos íons 175+190, característicos do C4-BT e dos íons 260+261, característicos do C1-BNT. Mesmo quando mais de um íon foi escolhido para identificação, esta resultou duvidosa, pois para os íons 184+139, característicos dos DBT e NT e 212+211, característicos dos C2-naftotiofenos, o número de picos foi superior ao número de isômeros possíveis. Enquanto para os



íons 176+161, característicos do C3-BT, 110+66, característicos do C2-tiofeno, não foram identificados picos com fragmentação correspondente.

Espectros de massa dos OSC do alcatrão e espectros de massa da biblioteca comercial apresentaram maior similaridade devido à maior pureza espectral obtida com a GC×GC, quando comparado ao que se obteve com a 1D-GC (**Tabela XI**). Vários artigos da literatura científica <sup>241,242</sup> já registraram este fato para outras amostras complexas e este trabalho evidencia que também para alcatrões de carvão é possível obter melhor qualidade espectral, devido às características já mencionadas da GC×GC e também devido a ferramentas como o processo de deconvolução.

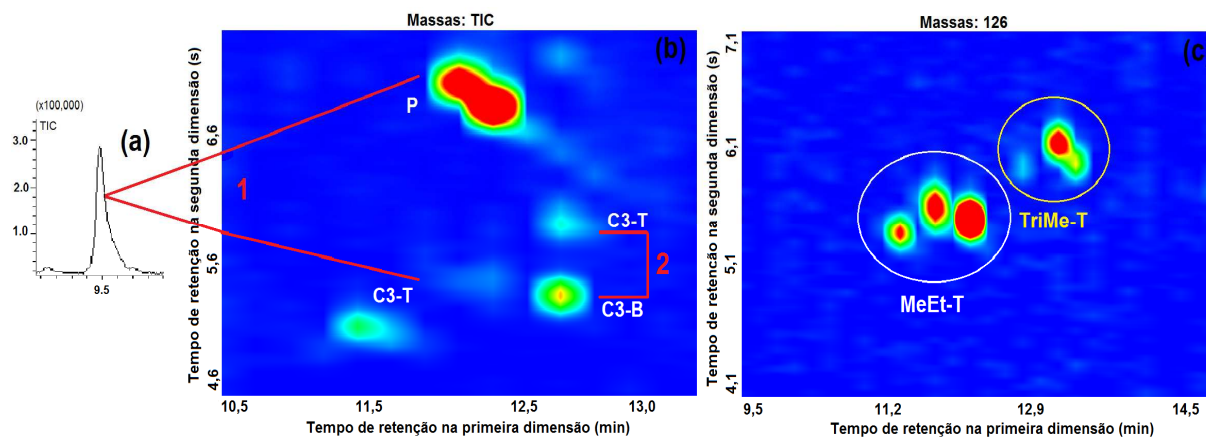
Os resultados obtidos em pesquisas anteriores para a caracterização de OSC em diferentes matrizes, como petróleo e derivados, foram utilizados neste trabalho para fins de comparação. Alguns pesquisadores aplicaram diferentes fases estacionárias (contendo cianopropila, bifenila e líquido cristalino) para separar alguns OSC que coeluem quando a fase estacionária mais utilizada (5% fenil-95% dimetilpolissiloxano) é empregada. Nestes casos, duas análises cromatográficas são necessárias, usando a mesma amostra, em cada fase estacionária, aumentando o tempo de análise e tornando o processo de separação mais trabalhoso <sup>164,237</sup>.

As classes de OSC obtidos no experimento número 12 (**Tabela XI**): tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos são descritas separadamente na seqüência do texto.

#### 4.1.3.1 Tiofenos

A seleção do íon característico  $m/z$  126 dos trimetil-tiofenos (C3-T) resultou na detecção e identificação tentativa de cinco compostos usando a GC×GC. No diagrama de cores da **Figura 17c**, pode-se observar a estruturação dos componentes no espaço bidimensional, onde em uma região, mais à direita, estão dois dos três isômeros trimetil-tiofenos (TriMe-T) (círculo da linha amarela) enquanto os outros três isômeros metil-etil-tiofenos (MeEt-T) estão localizados mais a esquerda do diagrama de cores (círculo da linha branca). Os MeEt-T podem ser: 2-Me-3-Et-T, 2-Et-3-Me-T, 4-Et-2-Me-T, 2-Et-5-Me-T, 2-Et-4-Me-T, 2-(1-MeEt)T e 3-(1-

MeEt-T). A diferenciação entre estes dois clusters de compostos encontra-se baseada no espectro de massas dos compostos e também nos distintos tempos de retenção.

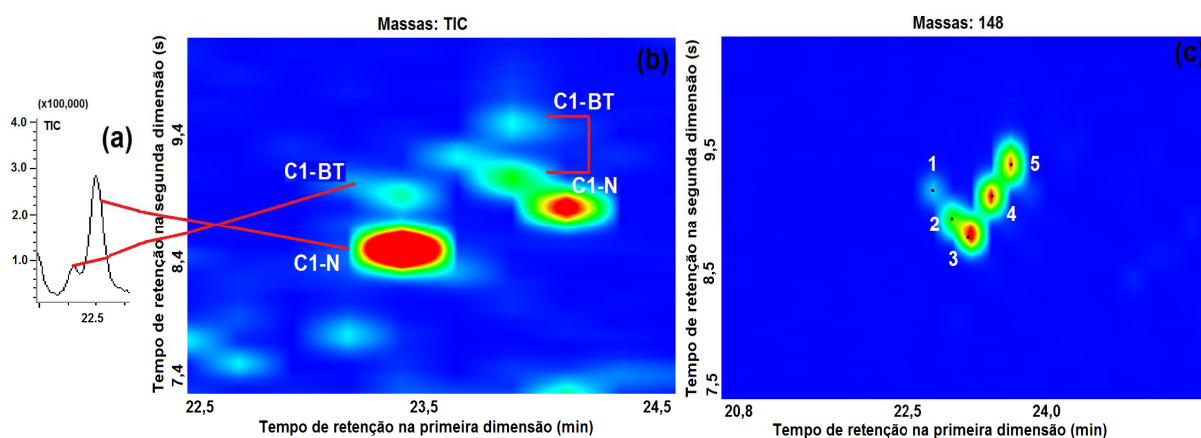


**Figura 17.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a), diagrama de cores GCxGC (b) para a região dos trimetil-tiofenos (C3-T), indicando as coeluições do C3-T com P (fenol) e com C3-B (trimetil-benzeno); (c) diagrama de cores GCxGC para o íon característico  $m/z$  126. MeEt-T (metil-etil tiofeno); TriMe-T (trimetil-tiofeno).

Ao comparar a 1D-GC/qMS (**Figura 17a**), observa-se claramente o aumento de sensibilidade proporcionado pela GCxGC/TOFMS, visto que foi possível identificar tentativamente cinco compostos, ao passo que na 1D-GC, apenas um composto sulfurado foi identificado nesta região. A **Figura 17b**, mostra o diagrama de cores GCxGC/TOFMS no modo corrente iônica total para o alcatrão, onde o pico dominante é um fenol que tem o mesmo  $t_{R1}$  que um pico menos intenso que é de um composto sulfurado. A **Figura 17a** mostra que o pico do fenol sobrepõe o pico de menor intensidade do C3-T, diminuindo a qualidade do espectro de massas (70% de similaridade para 1D-GC/qMS e na faixa de 86% a 74% para GCxGC/TOFMS, de acordo com a **Tabela XI**). Não foram encontrados relatos na literatura científica sobre coeluição do fenol com este composto sulfurado. Também coeluição de C3-T com trimetil-benzeno foram observadas, em ambos os casos, o composto sulfurado apresentou menor intensidade.

#### 4.1.3.2 Benzotiofenos

A **Figura 18** mostra a região de eluição dos metil-benzotiofenos (C1-BT), onde é possível visualizar por 1D-GC o pico majoritário de um metil-naftaleno (C1-N,  $t_{R1}$  e  $t_{R2}$  = 23,35 min e 8,49 s) e um ombro frontal que corresponde a um metil-benzotiofeno (C1-BT,  $t_{R1}$  e  $t_{R2}$  = 23,35 min e 8,93 s). Esta mesma amostra, ao ser submetida a GCxGC, mostra uma melhor separação cromatográfica destes dois compostos (**Figura 18b**). Situação similar é observada para outro isômero C1-BT no  $t_{R1}$  de 23,95 min também neste caso, a intensidade do sinal do composto aromático é superior a intensidade do pico cromatográfico do C1-BT, o que dificulta a detecção do mesmo por 1D-GC. As coeluições entre PASH e PAH são descritas na literatura científica e constituem um desafio analítico, o qual tem sido parcialmente resolvido utilizando-se mais de uma fase estacionária em 1D-GC, tornando o procedimento cromatográfico mais trabalhoso e demorado <sup>27</sup>.



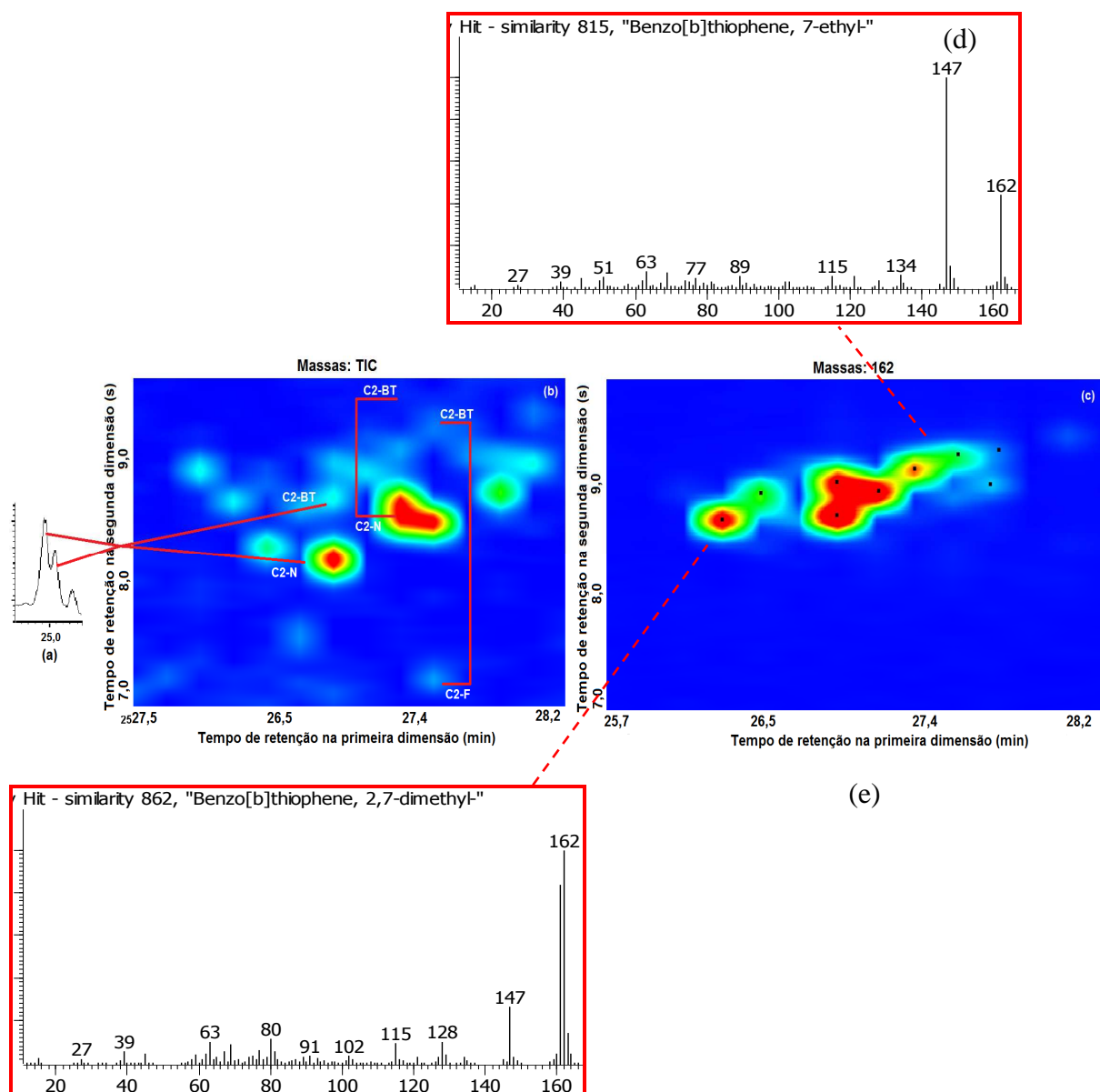
**Figura 18.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) e diagrama GCxGC (b) para a região dos metil-benzotiofenos (C1-BT), indicando as coeluições com: metil-naftaleno (C1-N). (c) diagrama de cores para o íon característico dos metil-benzotiofenos,  $m/z$  148, números indicam os isômeros.

A seleção do íon característico dos C1-BT,  $m/z$  148, possibilitou a visualização de cinco dos 6 possíveis picos cromatográficos, conforme a **Figura 18c**, sendo que o formato de um deles dá indicações de uma possível coeluição.

Andersson e Schmid <sup>164</sup> relatam a dificuldade de separar estes e outros isômeros (3-, 4-, 5- e 6-metil-benzotiofenos) em 1D-GC, usando a fase estacionária 5% fenil e também a fase 30% bifenila (SB-biphenyl-30). A maior dificuldade residiu em separar quatro dos C1-BT: 3- e 4-metil-benzotiofeno e o par 5- e 6-metil-benzotiofeno. Um melhor resultado foi alcançado com a coluna de cianopropila, entretanto, esta fase estacionária apresenta um limite superior de temperatura de 250 °C e, portanto, dificulta a análise de OSC de maior peso molecular, como por exemplo, os sulfurados que contêm quatro anéis aromáticos (benzonaftotiofenos - BNT). Em outro trabalho, Mössner e Wise <sup>19</sup>, utilizaram uma coluna com fase de líquido cristalino para separar os BNT, uma fase 50% metilpolisiloxano para separar naftotiofenos e uma 5% fenil para separar os demais compostos, o que obviamente representa um procedimento trabalhoso e demorado.

Caso semelhante ao dos C1-BT verificou-se para os benzotiofenos com duas metilas (C2-BT), os quais coeluem com naftalenos com dois carbonos substituintes (C2-N), conforme **Figura 19b**. Anderson e Schmid <sup>164</sup> também relataram problemas de coeluição para estes compostos. A **Figura 19b** apresenta a separação dos PASH dos PAH na <sup>2</sup>D para dois pares de compostos, além da separação de um C2-BT do dimetil-fenol (C2-F).

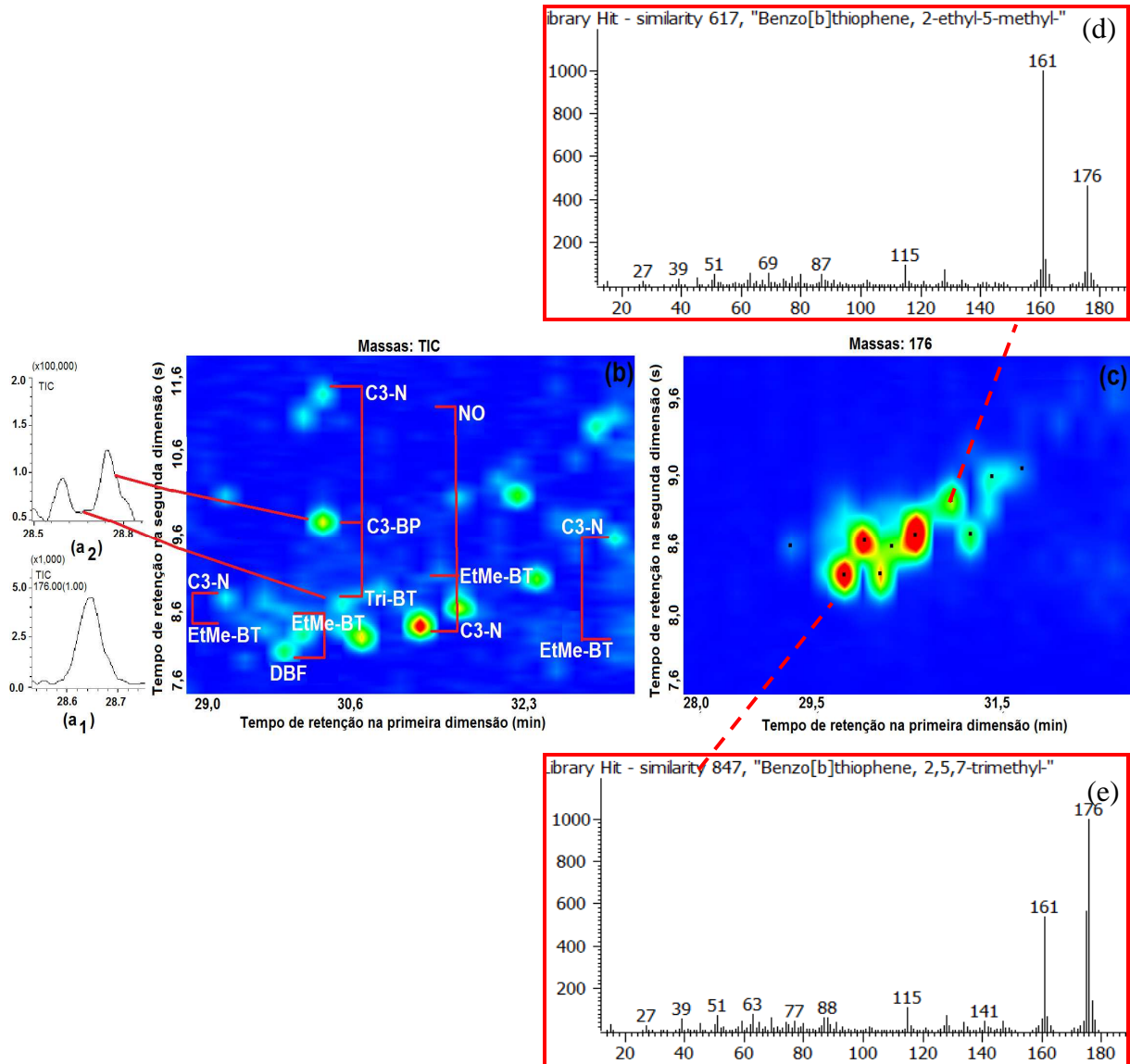
A seleção do íon característico dos dimetil-benzotiofenos (DiMe-BT)  $m/z$  162 possibilitou a identificação de 7 compostos sulfurados, dos 21 isômeros possíveis para esta classe de compostos, sendo 15 DiMe-DBT e 6 etil benzotiofenos (Et-BT). Também os Et-BT podem ser diferenciados dos DiMe-BT pela fragmentação do espectro de massas (**Figura 19d e 19e**), evidenciando a maior sensibilidade e maior capacidade de pico da GC×GC.



**Figura 19.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) e diagrama GCxGC (b) para a região dos dimetil-benzotiofenos (C2-BT), indicando as coeluições com: dimetil-naftaleno (C2-N) e dimetil-fenol (C2-F). (c) diagrama de cores para o íon característico dos dimetil-dibenzotiofenos,  $m/z$  162. (d) espectro de massas do etil benzotiofeno. (e) espectro de massas do dimetil-benzotiofeno.

A **Figura 20** mostra a região de eluição dos benzotiofenos com três metilas (C3-BT). Estes compostos não foram detectados por 1D-GC no modo varredura (**Figura 20a<sub>1</sub>**). Contudo, um pico correspondente ao C3-BT (**Tabela XI**) foi detectado quando o modo íon extraído foi empregado (**Figura 20a<sub>2</sub>**). A análise por GCxGC possibilitou a separação de um isômero do naftaleno com três carbonos substituintes

(C3-N) de um trimetil-benzotiofeno (TriMe-BT), sendo o composto sulfurado menos retido na fase 50% fenil. Novamente aqui, a intensidade do sinal do composto aromático é bem superior a do sulfurado, o que dificulta a sua detecção por 1D-GC.

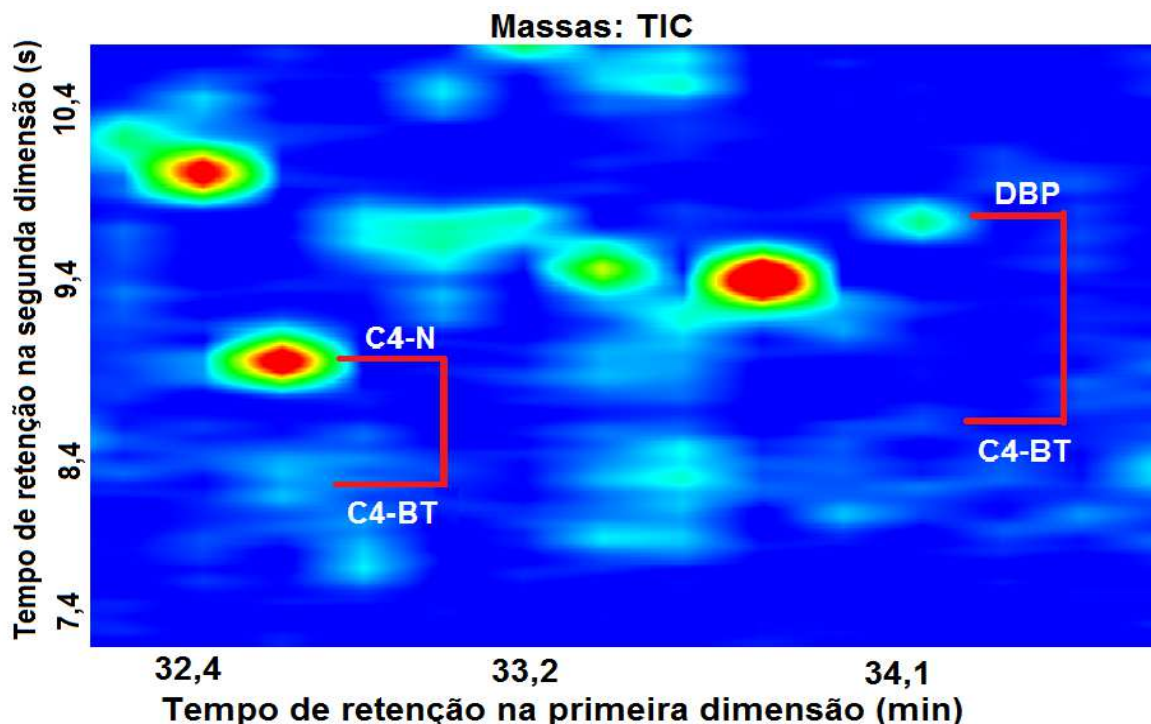


**Figura 20.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a<sub>1</sub>) cromatograma no modo íon extraído (a<sub>2</sub>) e (b) diagrama GCxGC para a região dos benzotiofenos com três metilas (C3-BT), indicando (da esquerda para a direita) as coeluições do trimetil-naftaleno (C3-N) com etil metil-benzotiofeno (EtMeBT); dibenzofurano (DBF) com EtMeBT; trimetil-naftaleno (C3-N); trimetil-bifenil (C3-BP) e trimetil-benzotiofeno (TriBT); naftalenol (NO) etil metil-benzotiofeno (EtMe-BT) e trimetil-naftaleno (C3-N); C3-N e EtMe-BT. (c) diagrama de cores GCxGC para o íon  $m/z$  176 de C3-BT (TriMe-BT e EtMe-BT) distinguidos por diferenças nos espectros de massa. (d) espectro de massas do etil metil-benzotiofeno (e) espectro de massas do trimetil-benzotiofeno.

A seleção do íon característico dos C3-BT ( $m/z$  176), possibilita a visualização de 10 picos cromatográficos no diagrama de cores da **Figura 20c**, sendo que apenas um foi detectado por 1D-GC no modo EIM (**Figura 20a<sub>1</sub>**). Sabe-se que existem 20 isômeros para TriMe-BT (íon mais intenso  $m/z$  176, seguido pelo  $m/z$  161), 30 isômeros para os etil metil-benzotiofenos (EtMe-BT) (pico mais intenso  $m/z$  161 seguido pelo  $m/z$  176), 6 isômeros para propil benzotiofenos (Prop-BT) (pico base 147 seguido pelo 176) e 6 isômeros para isopropil benzotiofenos (Isoprop-BT). Na amostra em estudo os C3-BT foram tentativamente identificados, sendo os subgrupos TriMe-BT e EtMe-BT, distinguidos por diferenças em seus espectros de massas (**Figura 20d**). Segundo Depauw e Froment<sup>237</sup>, alguns dos TriMe-BT, EtMe-BT e PropMe-BT, presentes em uma amostra leve de petróleo, coeluem em uma coluna 100 % polidimetilsiloxano (HP-PONA). Neste trabalho, observou-se a presença majoritária dos TriMe-BT e os EtMe-BT na amostra de pirolisado de carvão e não foi detectada a presença de PropMe-BT.

Para o íon  $m/z$  175, característico dos benzotiofenos com 4 carbonos (C4-BT), nenhum composto foi encontrado por 1D-GC, nem mesmo no modo íon selecionado. Analisando esta mesma amostra por GCxGC/TOFMS, no modo corrente iônica total, observou-se a coeluição de C4-BT com dibenzopirano (DBP) e com C4-naftaleno (C4-N) na <sup>1</sup>D (**Figura 21**). Neste caso, novamente, observa-se que os picos mais intensos dos PAH dificultam a visualização do OSC. A vantagem da GCxGC/TOFMS sobre a 1D-GC é nitidamente percebida, visto que C4-BT, DBP e C4-N apresentam o íon  $m/z$  175 em comum e em caso de coeluição em 1D-GC, o sinal de todos estes compostos contaria no somatório da área do pico do composto sulfurado. É importante mencionar que o íon 175 é de menor intensidade no espectro de massas dos PAH do que nos PASH, entretanto a presença deste íon comum pode prejudicar trabalhos quantitativos, visto que o sinal cromatográfico dos PAH é mais intenso em várias amostras. Na GCxGC, entretanto, é possível separar estes compostos, evitando que o sinal relativo ao DBP e ao C4-N seja somado com o do C4-BT.





**Figura 21.** Diagrama de cores GCxGC no modo corrente iônica total para a região dos benzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-BT), indicando as coeluições com: naftaleno ligado a quatro carbonos (C4-N) e dipenzopirano (DBP).

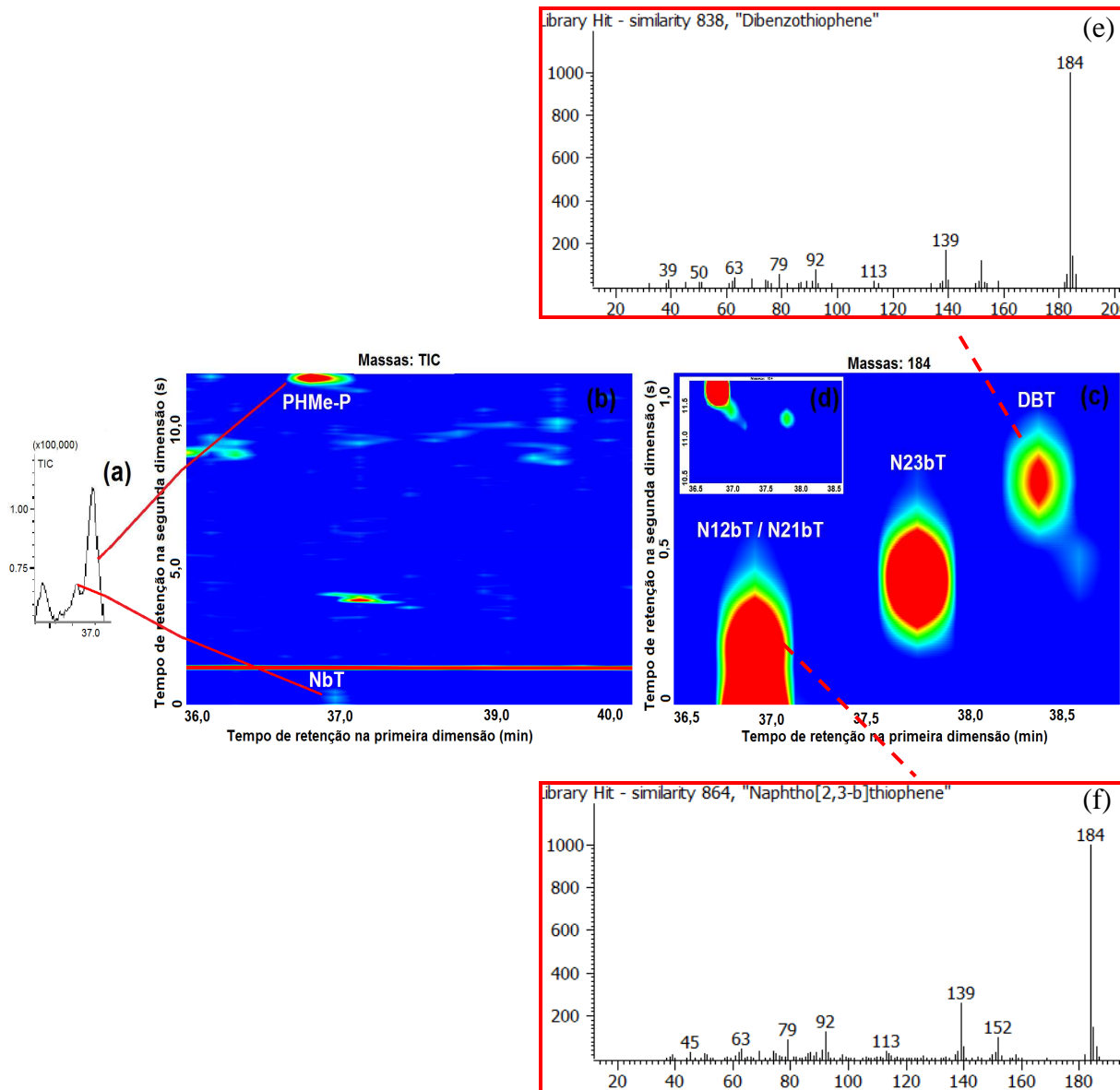
#### 4.1.3.3 Dibenzotiofenos

A **Figura 22** mostra um pico principal referente a um fenil etil fenol sendo que o ombro frontal deste pico corresponde a um naftotiofeno (NT) (**Figura 22a e 22b**). Extraíndo apenas o íon  $m/z$  184, característico do DBT, foi possível a visualização de três picos cromatográficos no diagrama de cores (**Figura 22c**). Este íon também é característico dos NT, que têm três isômeros: nafto[2,1-*b*]tiofeno (N21bT), nafto[1,2-*b*]tiofeno (N12bT) e nafto[2,3-*b*]tiofeno (N23bT).

Segundo Depauw e Froment<sup>237</sup>, observam-se problemas de coeluição destes compostos sulfurados em 1D-GC em uma coluna 100% polidimetilsiloxano: o DBT coelui com o N12bT e o N21bT coelui com fenantreno. Andersson e Schmid<sup>164</sup> também registraram estes problemas de separação, os quais são mais pronunciados na fase estacionária que contém 5% de grupos fenila, sendo atenuados em uma fase estacionária que apresenta 30% de grupos bifenila. Segundo os autores, com o emprego de uma coluna de cianopropila pode-se separar estes compostos entre si e



também de interferentes. Registram, contudo que, para amostras mais complexas podem ocorrer problemas de retenção mais intensa dos DBT e/ou dos N12bT. Além disso, como já mencionado, a FE de cianopropila não suporta temperaturas superiores a 250 °C, o que dificulta análise de OSC de maior peso molecular.



**Figura 22.** Cromatograma no modo corrente iônica total para 1D-GC (a) diagrama GCxGC (b) para a região dos dibenzotiofenos (DBT), indicando as coeluições do DBT com fenil metil-fenol (PHMe-P). (c) diagrama de cores GCxGC para o íon característico  $m/z$  184. Nafto[1,2-b]tiofeno/nafto[2,1-b]tiofeno (N12bT/N21bT), nafto[23-b]tiofeno (N23bT), e DBT são mostrados. (d) Pico fora de ciclo de um dos componentes pode ser claramente visualizado. (e<sub>1</sub>) espectro de massas do dibenzotiofeno. (e<sub>2</sub>) espectro de massas do nafto[2,3b]tiofeno.

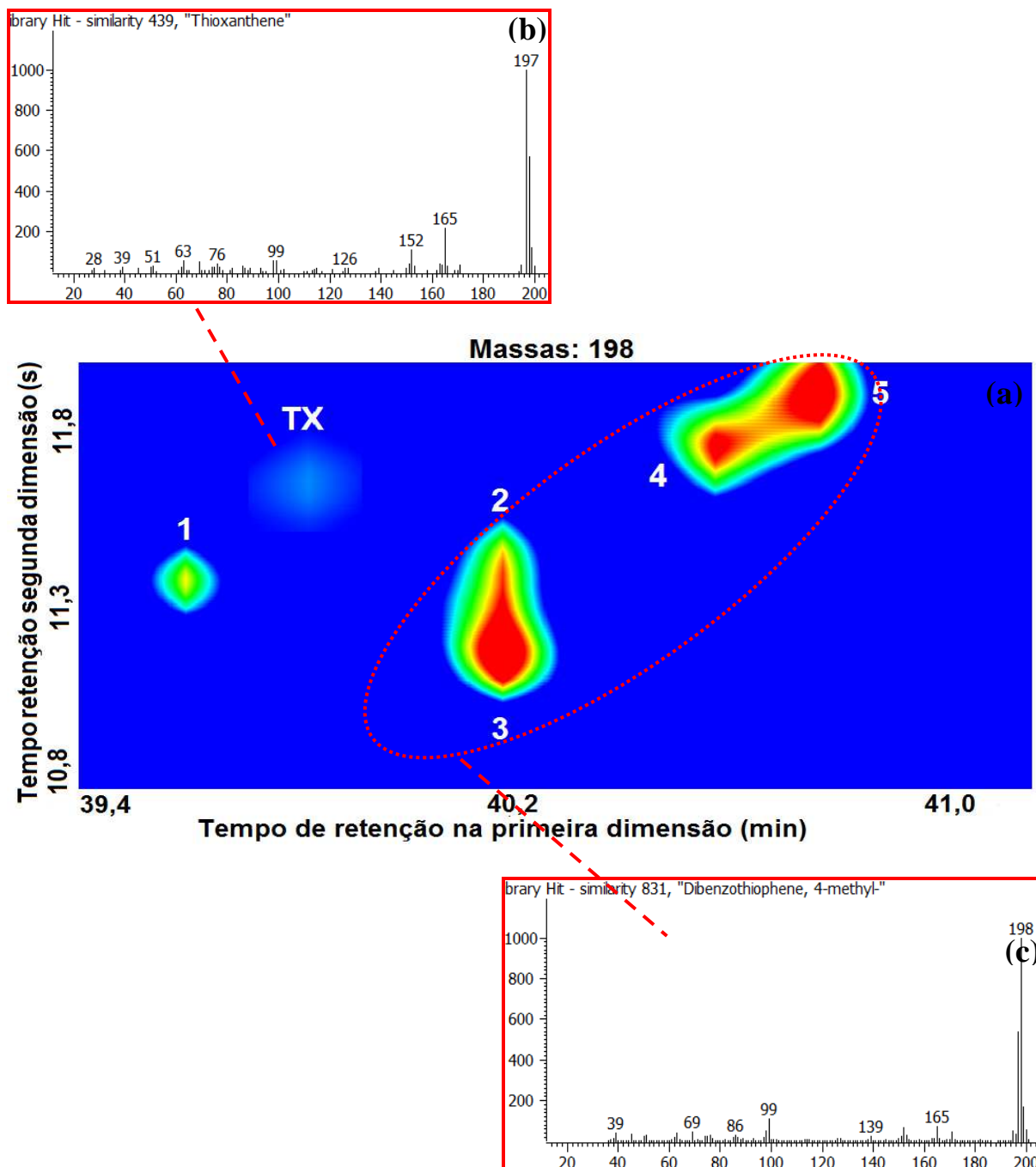
Na **Figura 22c**, a ordem de eluição dos NT na <sup>1</sup>D foi avaliada de acordo com o  $t_R$  que consta da literatura científica para esta fase estacionária <sup>164</sup> e também para uma fase 100 % polidimetilsiloxano <sup>237</sup>, uma vez que não é possível diferenciá-los por seu espectro de massas. Já a identificação do DBT dos NT pode ser feita, também, pelo espectro de massas, que é bastante semelhante, mas possível de diferenciar no GC×GC/TOFMS (**Figura 22e e 22f**, respectivamente).

Segundo Mössner e colaboradores<sup>7</sup>, foi possível separar os quatro componentes (DBT, N12bT, N21bT, N23bT) em uma fase estacionária contendo 50% de grupos fenila e também em uma fase líquido cristalino. A análise de pirolisado de carvão mineral deste trabalho mostrou que não foi possível separar o DBT do N12bT na <sup>2</sup>D, entretanto, os demais compostos foram separados (N21bT e N23bT). Os espectros de massas tanto do DBT como dos NbT, são bastante semelhantes e, portanto, foi necessário mais informações analíticas da literatura para se identificar tentativamente estes compostos. De acordo com Hegazi e Andersson<sup>27</sup>, o fenantreno coelui com o N21bT na fase 5% fenil, entretanto verificou-se neste trabalho que esta co-eluição foi apenas parcial ( $^1t_R$  37,00 min e  $^1t_R$  36,85 min, respectivamente), sendo que a separação entre ambos na <sup>2</sup>D foi notável ( $^2t_R$  11,79 s e  $^2t_R$  0,50 s).

Metil-dibenzotiofeno (C1-DBT) coelui com metil-antraceno em 1D-GC e é separado por GC×GC de forma similar ao que foi observado para o caso dos C1-BT. Ao selecionar o íon característico dos C1-DBT e dos metil-naftotiofenos (C1-NT),  $m/z$  198, na GC×GC, os quatro isômeros, de difícil separação <sup>19</sup> foram resolvidos e identificados pelos seus espectros de massas (**Figura 23**).

O número de isômeros dos C1-DBT e dos C1-NT é 4 e 24, respectivamente. Depauw e Froment <sup>237</sup> relatam problemas de coeluição entre 2-MeDBT e 3-MeDBT em coluna 100% polidimetilsiloxano e separação dos mesmos em um coluna cianopropila. Em outro trabalho, Wise e Mössner <sup>7</sup> conseguiram separar este par de C1-DBT usando uma coluna contendo 50% de grupos, sendo que em uma coluna 5% de grupos fenila não foi possível separar este par de C1-DBT. O resultado obtido neste trabalho está em concordância com a literatura, pois foi possível separar este par de compostos por GC×GC na <sup>2</sup>D (50% fenil). Ainda, foi possível a identificação do composto tioxanteno, em outra região do cromatograma, com a seleção deste mesmo íon  $m/z$  198 (**Figura 23**). Apesar de o tioxanteno apresentar um espectro de

massas bastante semelhante ao dos C1-DBT, não há relatos de coeluição em matrizes de carvão que identificaram este composto <sup>243</sup>.



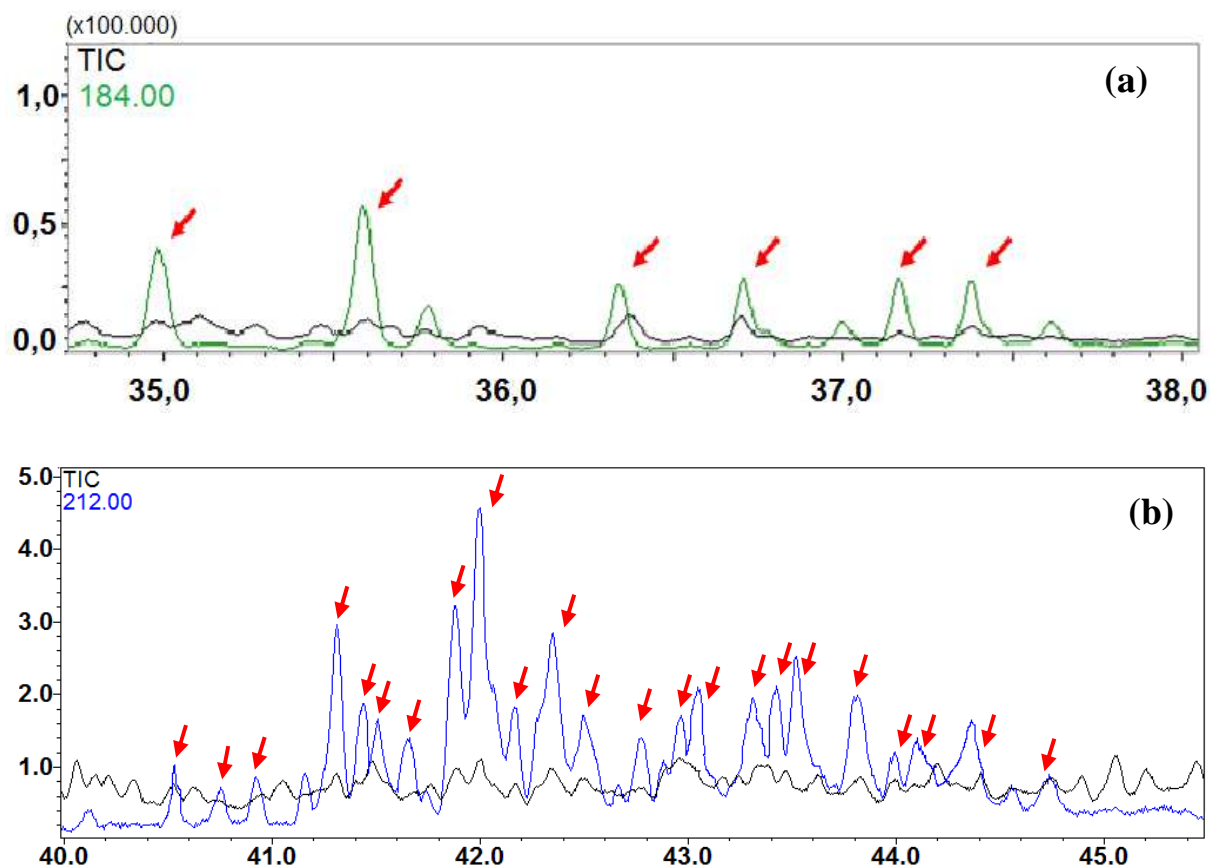
**Figura 23.** Diagrama de cores GCxGC para o íon característico dos metil-dibenzotiofenos,  $m/z$  198 (a) Tx tioxanteno, 1, 2 a 5: isômeros do C1-DBT. (b) espectro de massas do tioxanteno. (c) espectro de massas do metil-dibenzotiofeno.

Os espectros de massas correspondentes aos dimetil-DBT (C2-DBT) e também dimetil-naftotiofeno (C2-NT),  $m/z$  212, apresentaram baixa qualidade em 1D-GC, visto que os picos cromatográficos destes compostos eram de baixa intensidade. Na análise por GC×GC desta mesma amostra foram identificados 6 compostos sulfurados. São possíveis 20 isômeros para os C2-DBT, sendo 16 para dimetil-DBT (DiMe-DBT) e 4 para etil-DBT (Et-DBT). Segundo Depauw e Froment<sup>237</sup> é possível diferenciar os Et-DBT dos DiMe-DBT pelo espectro de massas, pois o fragmento 197 é mais abundante do que o 211 no caso de DiMe-DBT. Para os Et-DBT, o fragmento 211 é mais abundante do que o 197. Com base nestas considerações, pode-se afirmar que os 6 compostos sulfurados presentes nesta amostra não são Et-DBT. Ainda, é possível diferenciar os DiMe-DBT dos DiMe-NT, pelo fragmento 105, apresentado pelo DiMe-DBT, e que não está presente no espectro de massas do DiMe-NT. Conseqüentemente, os seis compostos sulfurados localizados nesta região do cromatograma são DiMe-DBT. Nos casos em que ocorreu coeluição de compostos, foi possível diferenciar os compostos por deconvolução espectral. Mössner e Wise<sup>7</sup> usaram colunas com diferentes mecanismos de retenção e observaram a coeluição de vários destes compostos em coluna 5% fenil e sua separação em 50% fenil.

#### 4.1.3.4 Utilização da cromatografia gasosa monodimensional em SIM

Resultados encontrados quando da utilização de 1D-GC em SIM relativamente ao modo varredura não evidenciaram diferenças quanto ao número de picos detectados, a exceção dos DBT e NT (ambos com íon característico  $m/z$  184) e C2-DBT (íon característico  $m/z$  212). Usando o íon  $m/z$  184 no modo SIM da 1D-GC, seis picos com fragmentação semelhante foram visualizados (**Figura 24a**). Isto indica que o uso somente no modo SIM para a matriz alcatrão (ou outras matrizes complexas) pode eventualmente levar à designação errônea dos compostos de interesse, já que são possíveis apenas quatro compostos para o  $m/z$  184 (1 DBT e 3 NT). Para o C2-DBT, íon  $m/z$  212, são possíveis vinte isômeros e vinte três picos foram detectados (**Figura 24b**). Também neste caso a GC×GC/TOFMS fornece

poder superior de separação para a determinação de compostos sulfurados em alcatrão.



**Figura 24.** Cromatograma 1D-GC no modo monitoramento de íon selecionado (SIM) para: (a) íon 184 (linha verde), (b) íon 212 (linha azul). Setas vermelhas indicam picos com fragmentação semelhante. Linhas pretas correspondem ao cromatograma no modo corrente iônica total.

De modo geral, a GC×GC/TOFMS apresentou resultados superiores à 1D-GC/qMS no modo varredura e no modo SIM no que tange à sensibilidade, separação, distribuição estruturada dos picos cromatográficos e identificação dos OSC investigados. Além disso, os resultados apresentados mostraram que vários problemas de coeluição e identificação de OSC foram resolvidos sem a necessidade de empregar um método de fracionamento prévio ou de várias análises com fases estacionárias distintas.

#### 4.1.4 Técnicas de extração do carvão

No que se refere à extração de betume do carvão para análise e identificação de OSC, há poucos trabalhos descritos na literatura. Tendo em vista esta escassez, quatro diferentes técnicas foram investigadas neste trabalho: ASE, US, SFE e SLE-LT a fim de verificar qual a mais eficiente no que se refere a número de OSC obtidos.

Na **Tabela XII** estão os rendimentos de betume obtidos (m/m) nas diferentes técnicas de extração utilizadas. O maior rendimento de betume ocorreu na SFE, enquanto que, neste mesmo procedimento, se empregou um menor volume de solvente comparativamente à extração com US e ASE. A mistura tolueno:THF foi escolhida para estudos posteriores relacionados a SFE, uma vez que maiores rendimentos de betume foram obtidos com esta mistura.

A SLE-LT apresentou o rendimento mais baixo para todas as misturas de solventes testados, porém, o volume de solvente empregado foi menor quando comparado às demais técnicas. Além disso, nas demais técnicas as extrações foram realizadas repetidas vezes para a mesma amostra, enquanto que na SLE-LT, a extração foi realizada uma só vez. Dentre todos os solventes testados para a SLE-LT, a piridina apresentou o maior rendimento em betume.

**Tabela XII.** Rendimento de betume para as diferentes técnicas de extração de carvão.

Técnica de extração	rendimento (% m/m)	V solvente (mL)
Ultra-som	1,4	500
Extração acelerada com solvente	1,3	300
Extração com fluído supercrítico		
-Mistura tolueno: tetrahidrofurano	16	150
-Tolueno	14	150
Extração sólido-líquido a baixa temperatura	0,01 a 0,19	40

Os resultados obtidos para rendimento de betume confirmam o que foi verificado por Vale e colaboradores <sup>117</sup>, que ao comparar Soxhlet, US e SFE, obtiveram maiores rendimentos para SFE, enquanto a extração com US apresentou o menor rendimento. Entretanto, naquele trabalho não foi avaliada a ASE nem a SLE-LT. Os rendimentos obtidos para ASE estão próximos aos resultados relatados por Butala e colaboradores <sup>89</sup> para carvão betuminoso extraído com benzeno (rendimento de 1,27%). Quanto a SLE-LT, não há trabalhos publicados que informem o rendimento para a devida comparação.

#### **4.1.5 Análises dos betumes por cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC/qMS) e bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)**

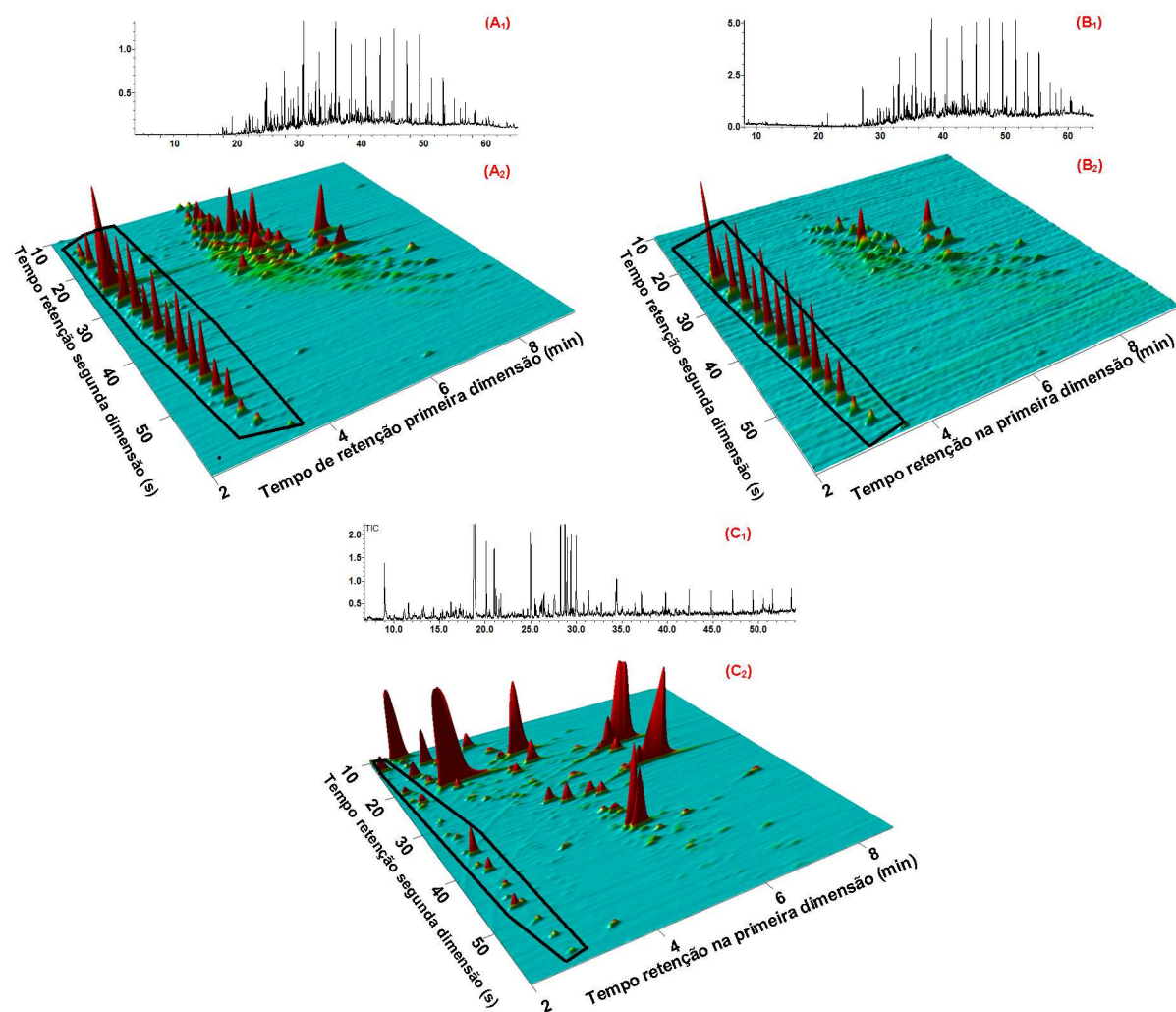
Os betumes obtidos nas diferentes técnicas de extração foram analisados por GC/qMS e após por GC×GC/TOFMS a fim de verificar o potencial de ambas as técnicas para a identificação dos OSC. O mesmo procedimento de detecção e tratamento de dados adotado para a alcatrão obtido na pirólise (similaridade acima de 70% entre o espectro de massas do OSC e da biblioteca comercial, relação S/N mínima de três) foi também aplicado aos betumes.

Foi necessária uma prévia otimização no GC×GC/TOFMS a partir da condição já otimizada com os padrões, com base em uma boa distribuição dos picos cromatográficos dos analitos no espaço bidimensional e na assimetria de picos ( $A_s$ ), calculada de acordo com a fórmula:  $A_s = \frac{w_b}{w_a}$ . Foram considerados picos com  $A_s$  entre 0,8 e 1,2 <sup>244</sup>.

Os perfis cromatográficos resultantes da análise dos betumes provenientes de ASE, US e SFE podem ser visualizados na **Figura 25**. Resultados obtidos para a SLE-LT são mostrados separadamente, já que vários solventes foram avaliados para a identificação dos OSC.

Apesar do perfil cromatográfico diferente para cada uma das técnicas de extração, as classes principais de compostos foram as mesmas para todos os betumes: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos contendo oxigênio e nitrogênio. Estes compostos foram identificadas tanto em 1D-GC quanto em

GC×GC. O GC×GC/TOFMS forneceu cerca de 25 vezes mais compostos que a 1D-GC/qMS. Uma distribuição estruturada das diferentes classes de compostos, como hidrocarbonetos aromáticos, compostos contendo oxigênio e nitrogênio foram observadas no espaço <sup>3</sup>D.



**Figura 25.** Cromatograma monodimensional (1) e diagrama tridimensional por cromatografia bidimensional abrangente (2). Perfis para betumes obtidos por ASE (A), US (B) e SFE (C). Linhas pretas mostram picos cromatográficos referentes a hidrocarbonetos alifáticos.

O betume obtido pela ASE resultou no maior número de compostos detectados de todos os extratos analisados (3347 compostos por GC×GC e 64 por 1D-GC). Entre estes compostos, 51% são hidrocarbonetos, 27% são oxigenados,



7% compostos nitrogenados, 6% são OSC, e 9% são outros compostos. Butala e colaboradores<sup>89</sup> também verificaram predominância de hidrocarbonetos quando extraíram betume por ASE, usando benzeno como solvente. A distribuição de classes de compostos foi similar no extrato obtido por US: 54% de hidrocarbonetos, 23% de compostos oxigenados, 7% de compostos contendo nitrogênio, 5% para OSC e 11% outros compostos. Entretanto, o número total de compostos identificados por US foi menor que no betume obtido por ASE: 1350 em GC×GC e 38 por 1D-GC. Tendo por base o número de compostos identificados, os melhores resultados obtidos na SFE, resultaram do emprego da mistura tolueno:THF, em um total de 2675 compostos por GC×GC e 51 por 1D-GC, tentativamente identificados.

Na **Figura 25a** é possível visualizar vários picos cromatográficos no betume obtido por ASE, que não foram identificados no betume do US (**Figura 25b**) e do SFE (**Figura 27c**). Nesta última figura verifica-se que os picos cromatográficos dos compostos oxigenados (picos em mais intensos na Figura), no betume obtido por SFE, apresentam maior intensidade que os dos hidrocarbonetos (linhas destacadas em preto no diagrama de cores da **Figura 25c<sub>2</sub>**). Porém, o número de hidrocarbonetos (44%) foi superior ao número de compostos contendo oxigênio (39 %). Outras classes de compostos identificados foram: 5 % compostos contendo nitrogênio, 3 % OSC e 9 % outros compostos. Os principais compostos oxigenados foram: fenóis e xantenos, o que está de acordo com resultados obtidos por carvão por Sadeghi e colaboradores<sup>245</sup>.

Análises 1D-GC/MS no modo varredura não forneceram identificação positiva para OSC em nenhum dos betumes obtidos nas diferentes técnicas de extração. A ausência destes compostos, com relação S/N de três, sugere que etapas prévias de fracionamento seriam necessárias para eliminar compostos interferentes presentes na matriz, como por exemplo, os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos<sup>27</sup>. No entanto, após análise dos dados, alguns íons característicos de OSC foram encontrados, usando-se o modo íon extraído. Empregando-se o modo SIM para as diferentes técnicas de extração avaliadas, também foi possível verificar a presença de alguns OSC, conforme **Tabela XIII**, porém, em muitos casos observou-se a presença de *clusters*. O uso do modo SIM, de acordo com o que já foi relatado para o alcatrão obtido via pirólise, mostrou-se inadequado para a identificação mais detalhada de OSC. Por outro lado, a GC×GC/TOFMS permitiu a identificação de

várias classes de OSC, como BT, DBT e NT nos betumes analisados, bem como uma caracterização mais detalhada dos compostos destas classes. ASE resultou em um maior número de OSC tentativamente identificados (6%).

**Tabela XIII.** Resultados obtidos para as técnicas de extração acelerada com solvente (ASE), ultra-som (US), extração com fluido supercrítico (SFE) no modo SIM da 1D-GC.

Íons	Técnica de extração					
	ASE		US		SFE	
	NPD <sup>I</sup>	PFS a OSC <sup>II</sup>	NPD <sup>I</sup>	P.F.S a OSC <sup>II</sup>	NPD <sup>I</sup>	PFS a OSC <sup>II</sup>
97, 96	28	-	18	3	1	1
111, 126	35	4	8	2	6	2
125, 140	19	0	14	3	2	0
134, 89	61	4	30	5	21	9
147, 148	18	14	15	13	56	25
147, 162	18	1	18	0	56	5
147, 176	18	-	18	0	56	1
160, 188	15	-	6	1	30	10
161, 176	28	8	12	4	25	13
162, 161	14	2	16	1	13	4
175, 190	<i>cluster</i>	2	<i>cluster</i>	3	13	10
176, 161	25	1	8	2	23	6
184, 139	18	9	16	12	24	12
184, 185	13	5	8	3	14	2
190, 161	39	11	44	14	37	11
197, 198	<i>cluster</i>	3	<i>cluster</i>	1	25	3
198, 197	<i>cluster</i>	5	10	6	27	13
212, 211	<i>cluster</i>	7	<i>cluster</i>	7	17	13
226, 211	<i>cluster</i>	9	<i>cluster</i>	8	19	10
240, 225	<i>cluster</i>	-	<i>cluster</i>	3	12	5
248, 247	<i>cluster</i>	5	<i>cluster</i>	5	13	12
260, 261	<i>cluster</i>	-	<i>cluster</i>	-	7	2
262, 261	<i>cluster</i>	-	<i>cluster</i>	-	7	2
250, 234	<i>cluster</i>	-	23	5	17	15

<sup>I</sup> Número de picos detectados. <sup>II</sup> Número de picos com fragmentação semelhante aos OSC.

#### 4.1.5.1 Extração Acelerada com solventes

A ASE opera a temperaturas que excedem o ponto de ebulição do solvente. A elevada temperatura aumenta a habilidade do solvente para solubilizar os analitos, diminui a viscosidade do solvente líquido, melhorando a penetração do solvente na matriz, o que favorece a extração<sup>89</sup>.

Na literatura, há apenas um trabalho que utiliza a ASE para a determinação OSC em betume de carvão<sup>97</sup>, onde os autores empregaram cromatografia líquida de média pressão para separar os compostos em três frações: saturados, hidrocarbonetos aromáticos e heterocompostos polares. Neste trabalho, foram identificados apenas dibenzotiofenos por GC/qMS.

A análise do betume por 1D-GC/qMS no modo varredura resultou na identificação de 93 compostos (**Figura 25a<sub>1</sub>**), porém, nenhum OSC. Utilizando-se a ferramenta do modo íon extraído<sup>3</sup> do GC, foi possível a identificação de seis dibenzotiofenos alquilados (C1-DBT e DiMe-DBT ou Et-DBT) e não alquilados.

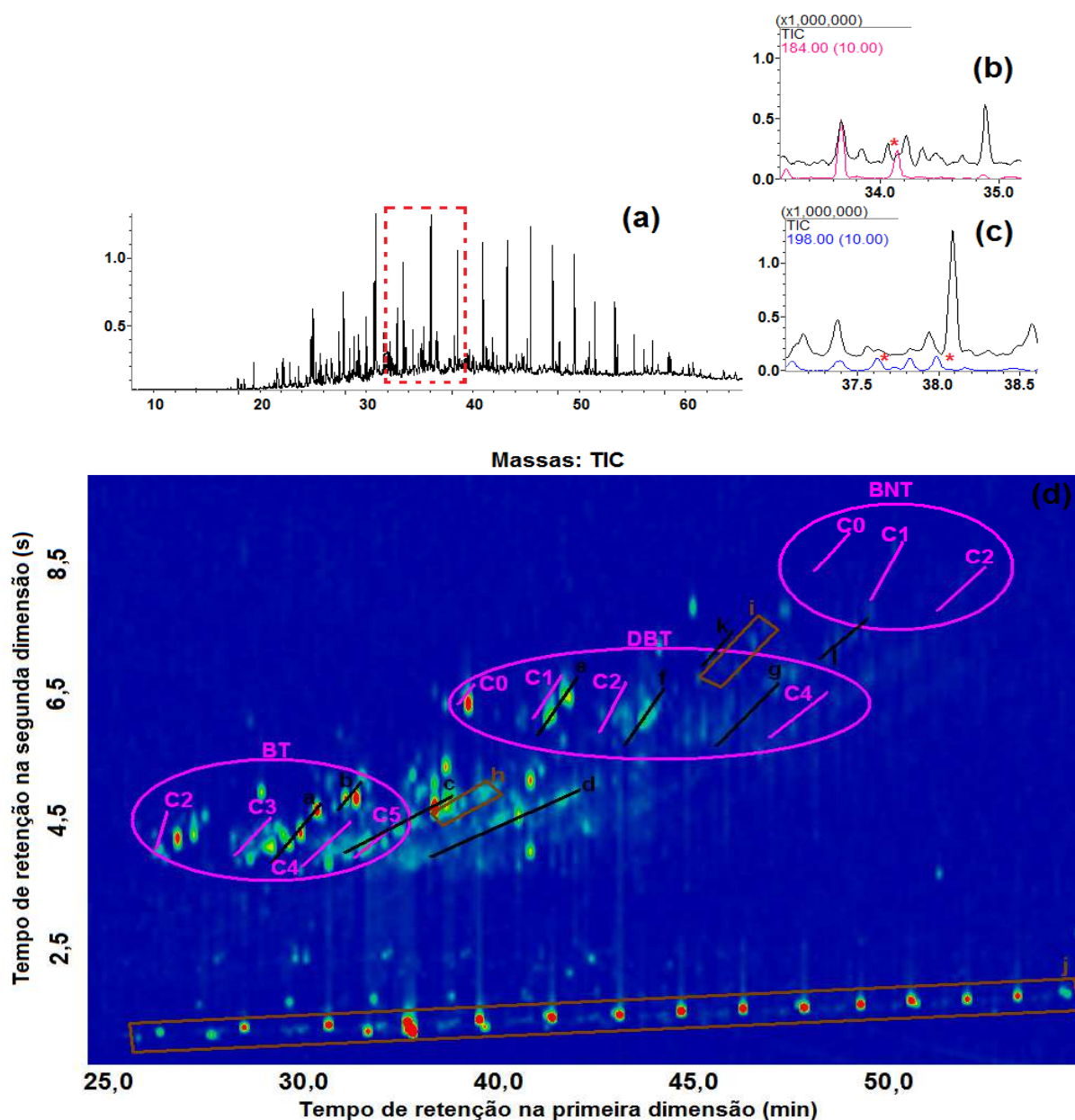
O cromatograma 1D-GC/qMS (modo varredura) pode ser visto na **Figura 26a** e as **Figuras 26b e 26c** representam as regiões onde os picos correspondentes ao  $m/z$  184 (DBT ou NT) e  $m/z$  198 (C1-DBT) eluem, respectivamente (modo EIM). A linha vermelha tracejada mostra a mesma região da **Figura 26a**. Os asteriscos indicam os picos cromatográficos em discussão. O pico correspondente ao íon 184 (**Figura 26b**, linha rosa) foi observado no modo varredura (**Figura 26b**, linha preta), como um ombro frontal do pico de maior intensidade, identificado como fenil etil fenol, semelhante a coeluição já observada para o mesmo íon no alcatrão de carvão (**item 4.1.3.3**). O pico de eluição anterior apresenta o mesmo íon característico, mas não corresponde a um OSC e sim a um metil-naftaleno. Através dos resultados da GC×GC/TOFMS, percebe-se claramente que a análise de dados através da ferramenta EIM do 1D-GC, pode levar a identificação errônea destes compostos se a amostra em estudo não passar por processo prévio de separação.

Dois dos quatro isômeros possíveis para os metil-dibenzotiofenos foram identificados quando o íon  $m/z$  198 foi extraído do cromatograma de corrente iônica total. A linha azul da **Figura 26c** mostra o íon  $m/z$  198 e a linha preta na mesma figura, refere-se a todos os íons detectados no modo varredura. A linha preta

(asterisco da direita) claramente mostra a coeluição entre um composto de maior intensidade, identificado como metil-antraceno (C1-antraceno, tempo de retenção de 38,0 min) com um OSC. Percebe-se novamente que o detector quadrupolar de espectrometria de massas não é seletivo para a análise de OSC e que a separação cromatográfica deve ser melhorada para evitar a identificação e quantificação incorreta dos compostos.

A **Figura 26** mostra uma separação melhor entre os compostos orgânicos sulfurados (**Figura 26d**, linhas em rosa) e também uma superior separação dos OSC de componentes da matriz (**Figura 26d**, linhas em preto). Um total de 150 OSC foram identificados e pertencem às classes: tiofenos, benzotiofenos, naftotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos, e tioxantenos. O número de compostos identificados para cada classe está na **Tabela XIV**. Benzotiofenos ligados a grupos contendo três carbonos foi a classe de compostos mais abundante no betume extraído por ASE.

Os exemplos apresentados estão de acordo com os descritos por Hegazzi e Andersson<sup>16</sup>, e também com os já descritos para a amostra de alcatrão obtida por pirólise. Também na matriz betume a coeluição dos OSC com os PAH presentes em maior concentração é um dos principais problemas na identificação dos OSC. A **Figura 26d** mostra a separação entre os picos de maior intensidade dos PAH (linhas em preto) e os picos OSC, de menor intensidade (linhas em rosa). Além disso, a GCxGC propiciou a separação das moléculas de acordo com seu número de carbonos, evidenciando o chamado efeito telhado, muito observado para matrizes petroquímicas e também, para carvão neste trabalho. A identificação dos compostos foi confirmada através da comparação dos espectros de massas dos compostos desconhecidos com aqueles da biblioteca NIST de espectros de massa. O efeito telhado também foi observado para US e SFE e SLE-LT.



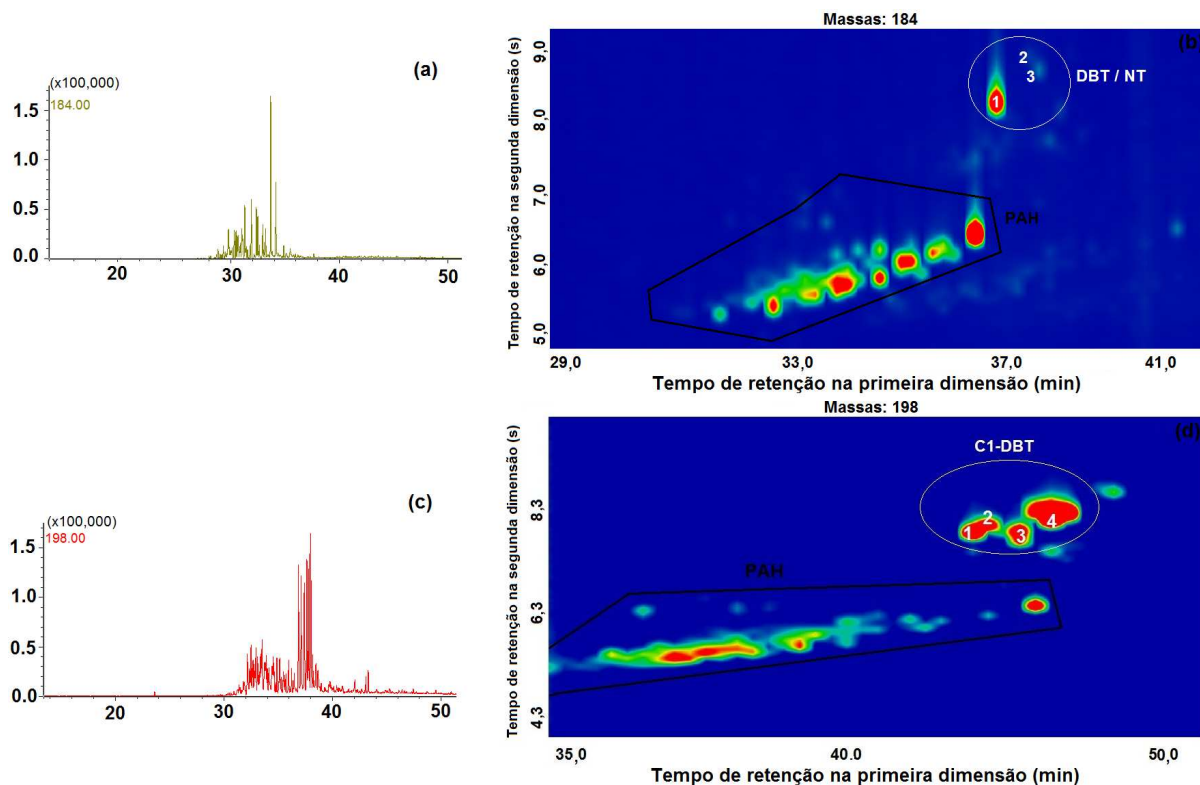
**Figura 26.** 1D-GC/qMS do betume extraído por ASE: (a) modo varredura; (b) modo EIM, tendo o  $m/z$  184 (DBT ou NT) como íon selecionado (linha rosa); (c) modo EIM, tendo o  $m/z$  198 (C1-DBT) como íon selecionado (linha azul). Os asteriscos indicam os picos cromatográficos em discussão. (d) Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o betume extraído por ASE. Linhas em rosa: benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzenaftotiofenos (BNT); X é o número carbonos substituintes ligados à estrutura principal do composto (CX). Linhas em preto: a. naftalenos ligados a três carbonos substituintes; b. 9H-xantenos; c. naftalenos ligados a quatro carbonos substituintes; d. naftalenos ligados a cinco carbonos substituintes; e. fenantrenos ligados a uma metila; f. fenantrenos com dois carbonos substituintes. g. fenantrenos com três carbonos substituintes. h. naftofuranos com dois carbonos substituintes; i. benzenaftofuranos; j. hidrocarbonetos alifáticos; k. pirenos com uma metila; l. pirenos com dois carbonos substituintes.

A **Figura 27** mostra uma comparação entre os cromatogramas obtidos através da 1D-GC/qMS no modo SIM e da GC×GC/TOFMS para os íons  $m/z$  184 e  $m/z$  198. O primeiro *cluster* de compostos visto no cromatograma 1D-GC/qMS (**Figura 27a**) provavelmente inclui DBT, NT e/ou C4-naftalenos (C4-N), que apresentam o mesmo fragmento de íon característico, o  $m/z$  184. O segundo *cluster* (**Figura 27c**) apresenta o mesmo tipo de coeluição, mas entre C1-DBT e C5-naftaleno (C5-N) e, neste caso, o íon de qualificação é o  $m/z$  198. Esta hipótese foi verificada por GC×GC e os resultados podem ser vistos nas **Figuras 27b e 27d**. Vários picos são visualizados nas **Figuras 27a e 27c** como sendo íons  $m/z$  184 e  $m/z$  198, porém somente dois correspondem à fragmentação característica de OSC. A presença de OSC no cromatograma foi confirmada através da comparação de seu espectro de massas com os da biblioteca comercial de espectros de massa. A **Figura 27b** mostra o diagrama de cores onde três OSC (NT e DBT) foram identificados e numerados como 1, 2 e 3. Interferentes, como C4-N e outros PAH foram facilmente separados na  $^2D$  e também identificados por GC×GC/TOFMS, tendo eluído em uma região diferente do cromatograma.

Conforme já discutido anteriormente para o alcatrão, o íon  $m/z$  184 é característico de NT e DBT. Para o betume extraído por ASE somente dois NT (picos 2 e 3 na **Figura 27b**) foram identificados e separados do DBT (pico 1 na **Figura 27b**), distinguindo os NT dos DBT por espectro de massas e os NT por ordem de eluição descrita na literatura <sup>164,237</sup>.

A **Figura 27c** mostra o cromatograma obtido no modo SIM para o íon  $m/z$  198, onde um *cluster* de compostos foi encontrado. No entanto, para C1-DBT, somente quatro isômeros são possíveis. A **Figura 27d** mostra o diagrama de cores GC×GC onde os quatro isômeros, foram separados dos interferentes da matriz e também identificados. A coeluição de dois C1-DBT (posição 2 e 3 das metilas no DBT) em fase estacionária que contém 5 % de grupos fenila é um problema analítico bem conhecido <sup>7</sup>. A literatura reporta que uma fase estacionária que contenha 50 % de grupos fenila permite a separação entre os C1-DBT que coeluem na DB-5 <sup>19</sup>. A **Figura 27d** confirma a separação parcial e identificação de todos os isômeros C1-DBT, quando ambas as colunas foram usadas no sistema GC×GC. Quando os mesmos compostos foram analisados no alcatrão, também foi possível identificar todos os isômeros, porém, naquela matriz, foi identificado o composto tioxanteno, o

qual não foi observado no betume aqui analisado. Talvez a diferença no período de modulação possa ter influenciado, ou então, a natureza da matriz.



**Figura 27.** Comparação entre os cromatogramas obtidos por 1D-GC no modo monitoramento do íon selecionado (SIM) para os íons 184 (a) e 198 (c) e por GC×GC no modo íon extraído, para os íons 184 (b) e 198 (d). Números 1 a 3 em (b) correspondem aos dibenzotiofenos (DBT) e aos naftobenzotiofenos (NT). Números 1 a 4 em (d) correspondem aos metil-dibenzotiofenos (C1-DBT).

No trabalho de Bechtel e colaboradores a ASE foi empregada, juntamente com uma etapa de pré-fracionamento por cromatografia líquida para posterior determinação de OSC por cromatografia gasosa (1D-GC/qMS no modo varredura), a qual resultou na identificação de apenas BT<sup>97</sup>. Os dados de GC×GC mostrados acima indicam um avanço na análise de OSC em betume, já que nenhum fracionamento foi necessário e várias outras classes de OSC foram separadas e identificadas quando comparadas a 1D-GC/qMS e também com dados da literatura.

O uso da 1D-GC/qMS no modo SIM para a caracterização dos íons característicos de OSC, conforme **Tabela XIII**, resultou em uma superestimação do número de compostos sulfurados: 134, 147, 161, 162, 175, 176, 190, 197, 212, 226, 248. Por outro lado, não foram detectados picos cromatográficos para os íons característicos: 97, 125, 160, 240, 260, 262 quando procurados. Todos estes íons e seus espectros característicos de OSC foram encontrados quando a GC×GC foi aplicada (**Tabela XIV**).

**Tabela XIV.** Número de compostos orgânicos sulfurados identificados no betume de carvão com extração acelerada com solvente (ASE), ultra-som (US) e extração com fluido supercrítico (SFE), usando a GC×GC/TOFMS.

Classe e subclasse	Técnica de extração			Íon característico (m/z)
	ASE	US	SFE	
<b>TIOL</b>				
propeno		1		73, 45, 42
etil hexano			1	57, 41, 55
difenil propeno	1		1	226, 211, 178, 134
Subtotal	1	1	2	
<b>TIOFENO</b>				
metil	3	-	-	97, 96, 45
trimetil			2	111, 126, 125
metil-etil				111, 126, 45
dietil			1	125, 140, 45
dimetil-etil		1	1	125, 140, 41
metil-propil			1	111, 140, 44
pentil			1	97, 154, 96
tetrahidro	-	-	1	60, 88, 45
metil-feniletil	1			187, 202, 103
Subtotal	4	2	7	
<b>BENZOTIOFENO</b>				
metil	2	2	4	134, 89, 88
dimetil	11		4	147, 148, 45
etil	2	1	2	162, 161, 147
				147, 162, 148



## Continuação da Tabela XIV

<b>Classe e subclasse</b>	<b>ASE</b>	<b>US</b>	<b>SFE</b>	<b>Íon característico (m/z)</b>
propil	4			147, 176, 148
etil-metil	4	16	7	161, 176, 162
trimetil	10		3	176, 175, 161
dietil	10	4	5	175, 190, 160
etil dimetil	6	6	4	175, 190, 174
naftalenil	2			260, 261, 130
ciclohepta, hexahidro	2			190, 161, 189
benzotieno		1		240, 120, 241
Subtotal	49	30	30	
<b>NAFTOTIOFENO</b>	2	2	2	184, 139, 185
metil	6	2		212, 211, 105
dimetil	8	7	6	212, 211, 197
fenil	2	3	3	260, 261, 259
Subtotal	18	13	11	
<b>DIBENZOTIOFENO</b>	1		1	184, 185, 139
metil	8	4	4	198, 197, 199
dimetil	7	6	7	212, 211, 105
tetrametil	4	4	1	240, 225, 239
tetrahidro	2	-		160, 188, 115
Subtotal	22	14	13	
<b>BENZONAFOTIOFENO</b>	6	5	3	134, 135, 189
metil	13	5	2	248, 247, 249, 124
dimetil	16	3	2	262, 261, 260
tetrahidro	3			238, 210, 237
tetrahidro metil	3			252, 224, 237
dihidro-metil	1			250, 235, 234
Subtotal	42	13	7	
<b>CICLOPENTATIPIRAN</b>	-	-	1	134, 89, 108
<b>SULFETO</b>				
Dimetil-etil			1	57, 29, 41
benzeno metil etenil ideno	8	5	5	226, 211, 178, 165
naftaleno fenil	1			236, 235, 234
Subtotal	9	4	6	

Continuação da Tabela XIV

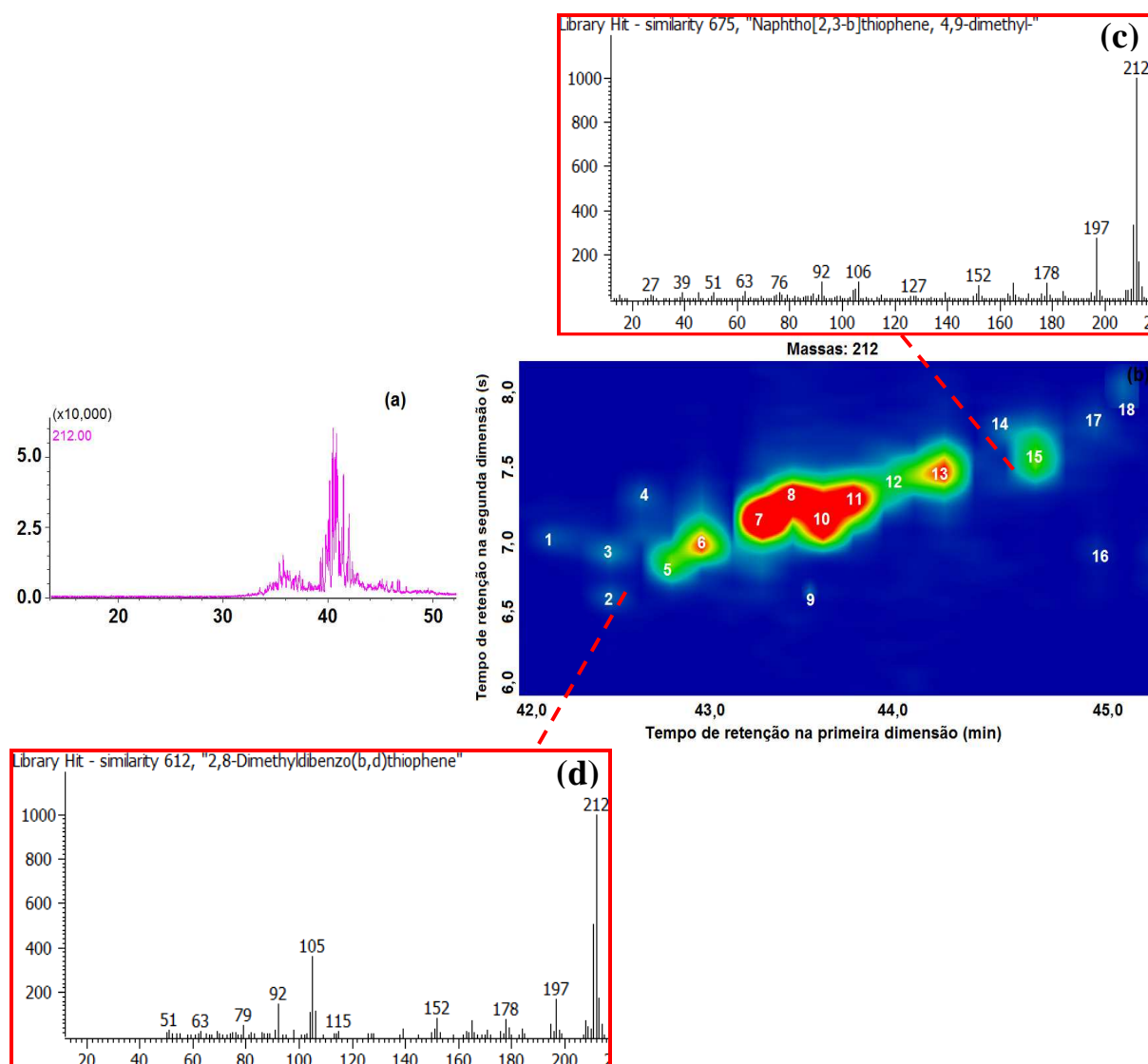
Classe e subclasse	ASE	US	SFE	Íon característico ( <i>m/z</i> )
TIOXANTENO	1	1	1	197, 198, 165
<b>Total</b>	150	79	77	

#### 4.1.5.2 Extração por ultra-som

A extração por ultra-som (US) utiliza baixo volume de solventes, quando comparada a técnicas como o Soxhlet, além de possibilitar a utilização de uma ampla faixa de tamanho de amostras<sup>80</sup>. Apesar de suas vantagens, a US ainda não foi aplicada para a caracterização de OSC em carvão empregando a GC.

A análise do betume extraído por US por 1D-GC/qMS, no modo varredura resultou na identificação de 48 compostos. Similarmente ao betume extraído por ASE, nenhum OSC foi encontrado usando o modo varredura e somente quatro compostos foram identificados através do tratamento de dados utilizando a ferramenta EIM: DBT (*m/z* 184), dois C2-NT (*m/z* 212) e um C1-DBT (*m/z* 198). O uso da 1D-GC no modo SIM, assim como no caso da ASE, resultou em um maior número de isômeros do que os teoricamente possíveis, para vários íons característicos escolhidos. Entretanto, para os íons característicos 147, 186, 260 e 262, nenhum OSC foi identificado. Compostos correspondentes a estes e outros íons são mostrados na **Tabela XIV** na primeira e quinta coluna. Pode-se mais uma vez comprovar que a 1D-GC/qMS leva a resultados errôneos e seu uso para identificação e quantificação de OSC em matrizes complexas deve ser reconsiderado.

Setenta e nove OSC foram identificados no betume obtido por US por GC×GC/TOFMS (**Tabela XIV**), número menor do que o encontrado na ASE (cento e cinquenta). Entretanto, o número de naftotiofenos e dibenzotiofenos com duas metilas (C2-NT e C2-DBT, respectivamente) foi maior (**Tabela XIV**). Estas duas classes de compostos eluem na mesma região cromatográfica, mas podem ser facilmente distinguidas através das diferenças em seus espectros de massas (**Figura 28c e 28e**). Dez C2-NT e oito C2-DBT foram identificados, de acordo com seus respectivos espectro de massas, conforme detalhado no **item 4.1.3.3** para o alcatrão.



**Figura 28.** Cromatograma monodimensional (modo SIM,  $m/z$  212) para C2-NT e C2-DBT (a) Diagrama de cores do íon extraído  $m/z$  212 (b). Números 1, 2, 6, 10, 11, 13, 14 e 18 correspondem a C2-DBT e números: 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 15, 16 e 17 indicam C2-NT. (c) espectro de massas do dimetil-naftotiofeno. (d) espectro de massas do dimetil-dibenzotiofeno.

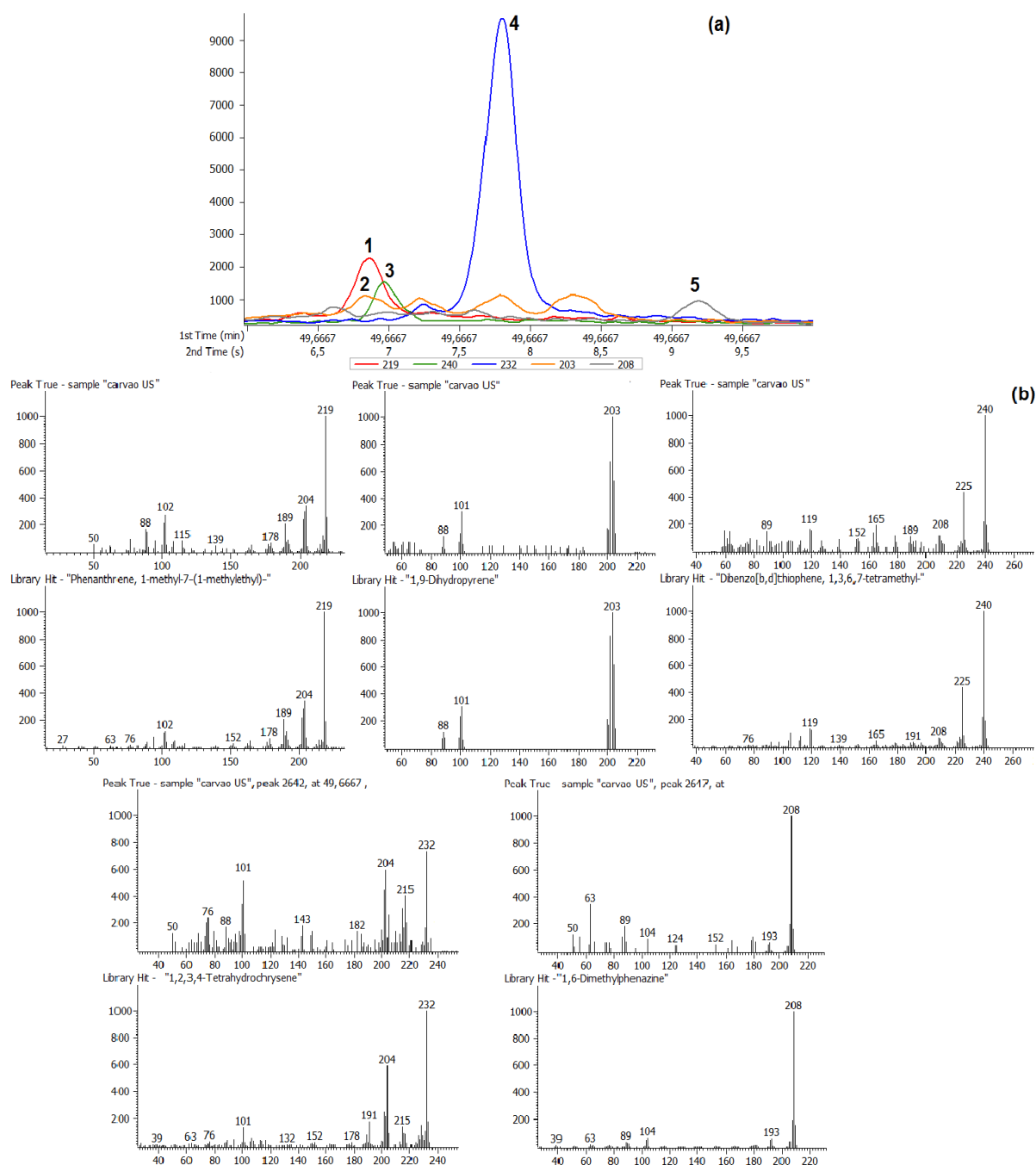
No que diz respeito ao conhecimento dos autores, esta é a primeira vez que dados obtidos de OSC por GC×GC/TOFMS são apresentados e comparados aos resultados de 1D-GC/qMS no modo varredura e SIM (**Tabela XIII**). Os resultados confirmam aqueles obtidos para o alcatrão da pirólise, isto é, o número de classes de OSC e compostos identificados no betume excedem largamente o que está publicado em trabalhos na literatura<sup>41,42,75,97</sup>.

Uma comparação entre os cromatogramas da 1D-GC/qMS no modo SIM e GC×GC para os C2-NT e C2-DBT, íon característico  $m/z$  212, (**Figura 28**) mostra a formação de um *cluster* de compostos em 1D-GC e sua separação em compostos individuais em GC×GC. Empregando-se a deconvolução spectral e usando somente o íon principal do C2-NT e do C2-DBT, não é possível efetuar uma separação completa dos picos cromatográficos destes compostos, entretanto, usando-se os íons 197 para C2-NT e 105 para C2-DBT (**Tabela XVIII**), estes compostos são facilmente separáveis por seus íons característicos.

Outro caso interessante de problema de coeluição foi reportado por Hegazzi e colaboradores para dibenzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-DBT), que apresentam como íon característico o  $m/z$  240 e coeluem com fenantrenos ligados a quatro carbonos (C4-F, íon característico  $m/z$  219) <sup>27</sup> em coluna cuja fase estacionária contém 5% de grupos fenila. A **Figura 29a** mostra para a matriz betume, cinco picos cromatográficos estão coeluinto em <sup>1</sup>D.

A deconvolução espectral, baseada na diferença nos espectros de massas dos respectivos compostos, é usada neste caso, especialmente para C4-F, dihidropireno e C4-DBT, pois eles coeluem na coluna da segunda dimensão. A **Figura 29b** apresenta os espectros de massas dos cinco compostos comparando-os com os da biblioteca de espectros de massas comercial NIST.

Este caso específico de problema de coeluição na 1D-GC discutido para PASH com três anéis também se aplica para outros PASH com maior número de anéis. Por exemplo, a massa característica do benzeno ligado a quatro carbonos (C4-benzeno) é a mesma do BT e a massa do C4-fenantreno é a mesma dos PASH com quatro anéis (benzonaftotiofenos).



**Figura 29.** (A) Picos modulados dos cinco compostos encontrados no betume obtido por US: **1.** linha vermelha: fenantreno ligado a quarto carbonos  $m/z$  219; **2.** linha laranja: dihidropireno  $m/z$  203; **3.** linha verde: dibenzotiofenos ligados a quatro carbonos substituintes  $m/z$  240; **4.** linha azul: tetrahidrocriseno,  $m/z$  232; **5.** linha cinza: fenantrolina ligada a dois carbonos  $m/z$  208. (B) espectros de massas deconvoluídos para os compostos da Figura A.

#### 4.1.5.3 Extração com fluido supercrítico

Extração com fluido supercrítico é um processo rápido e que requer baixa quantidade de solvente e gera pouco resíduo. Aplicações da SFE a carvão para análise de OSC foram realizadas por Gryglewicz e colaboradores<sup>41,75,246</sup>. Este grupo testou vários solventes e temperaturas e obteve melhores resultados para OSC, usando a mistura de tolueno: tetrahidrofurano. Além disso, utilizaram etapas de fracionamento do betume, empregando cloreto de paládio. As melhores condições de extração obtidas por Gryglewicz e colaboradores<sup>41,75,246</sup> foram empregadas neste trabalho e o potencial da GC×GC/TOFMS foi investigado para a separação dos OSC do betume.

A análise 1D-GC/qMS no modo varredura do betume extraído por SFE resultaram na identificação de 40 compostos, OSC não foram identificados. No modo EIM, somente DBT ( $m/z$  184) e um C2-BT ( $m/z$  162) foram identificados. Na análise por 1D-GC no modo SIM, ao contrário das outras técnicas de extração, tióis e tiofenos foram identificados.

Análise do betume obtido por SFE por GC×GC/TOFMS resultou em 2675 compostos detectados, destes, 77 foram OSC (**Tabela XIV**) correspondendo às seguintes classes: tióis, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos, naftotiofenos e dibenzotiofenos.

A identificação de tióis é um problema analítico, uma vez que estes compostos estão presentes em baixa concentração, exigindo normalmente, etapas de pré-concentração antes da análise cromatográfica. Outra questão que pode tornar a análise ainda mais difícil é a presença de outros sinais cromatográficos que sobrepõem os dos tióis e também a sua baixa estabilidade térmica<sup>41</sup>. Griglewicz e colaboradores<sup>41</sup> também identificaram esta classe de compostos em betume extraído por SFE. A GC×GC possibilitou um maior número de tióis e também tiofenos no betume extraído por SFE do que os betumes extraídos pelas outras técnicas de extração, além da intensidade dos picos que também foi maior. Alguns tiofenos ligados a três, quarto e cinco carbonos foram identificados somente neste extrato, conforme pode ser visto na **Tabela XIV**.

Apesar de a SFE ter sido a técnica que resultou no menor número de OSC identificados (77 por GC×GC/TOFMS), a sua aplicação para o carvão representa um avanço quando comparada a resultados obtidos na literatura, como também reduz a duração de todo o processo analítico e evita a etapa de fracionamento<sup>41,75</sup>.

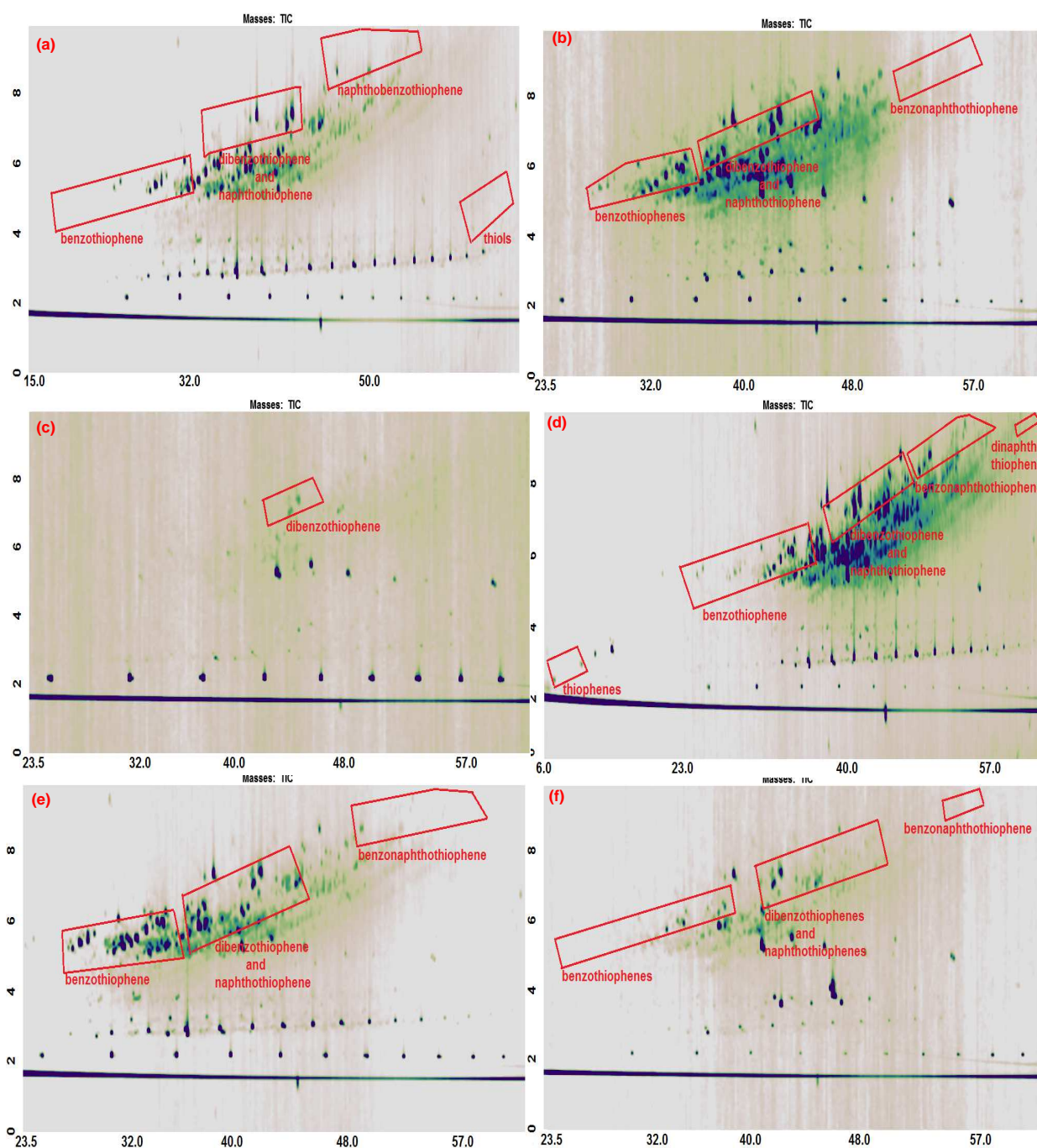
#### 4.1.5.4 Extração sólido líquido à baixa temperatura

A extração sólido líquido à baixa temperatura (SLE-LT) é uma técnica nova, com aplicações mais relevantes a partir de 2007<sup>103,104</sup> e tem revelado bons resultados na extração de pesticidas e organofosforados em matrizes sólidas e líquidas, devido a possibilidade de se realizar em um único passo a extração e o *clean-up* dos extratos.

A SLE-LT foi aplicada a carvão pela primeira vez neste trabalho e por isso, vários solventes de extração foram testados a fim de verificar qual seria o mais eficiente para a extração dos OSC. Quanto aos demais parâmetros de extração (tempo de extração, relação entre solvente e água e forma de agitação) foram empregadas as condições reportadas na literatura como ideais para várias matrizes.

A escolha dos solventes a serem testados foi baseada em pesquisas da literatura. Benzeno e piridina foram por muitos anos os solventes mais empregados em extrações de betume de carvão por Soxhlet<sup>67,74,247,248</sup>. A escolha do DCM deveu-se ao fato de este solvente ter apresentado bons resultados quando empregado na ASE e US, além de ser um solvente menos tóxico do que a piridina e benzeno. O uso do etanol e da acetona foi devido à solubilidade de alguns sulfurados nestes solventes e também por sua baixa toxicidade<sup>249</sup>. Na **Figura 30** pode ser visualizado o perfil cromatográfico das amostras analisadas por GC×GC/TOFMS extraídas com diferentes solventes.

Os OSC identificados, por classe química, para cada um dos extratos estão na **Tabela XV**. Benzonaftotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos e naftotiofenos foram detectados em todos os extratos. Tióis foram detectados nos extratos com acetonitrila, diclorometano, benzeno e piridina. Tioxanteno não foi detectado no extrato de etanol. Tiofenos foram detectados apenas nos extratos de DCM e piridina.



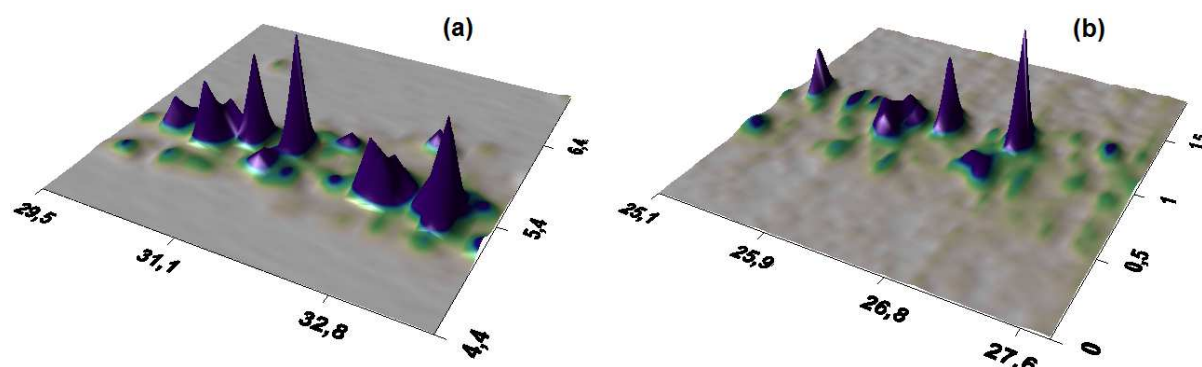
**Figura 30.** Perfil cromatográfico de extratos obtidos por SLE-LT, empregando-se diferentes solventes. (a) acetonitrila; (b) acetona; (c) etanol; (d) diclorometano; (e) benzeno; (f) piridina. Regiões destacadas representam as diferentes classes de compostos sulfurados identificados. O cromatograma mostra as regiões onde eluem as seguintes famílias de compostos: tióis, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos.



**Tabela XV.** Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados nos diferentes extratos resultantes de extração sólido líquido à baixa temperatura.

Mistura de solvente	Número de OSC	Classes de OSC identificadas
acetonitrila	60	tiol, benzotiofeno, benzonaftotiofeno, dibenzotiofeno, naftotiofeno, tioxanteno
acetona	79	dibenzotiofenos, benzotiofenos, benzonaftotiofenos, naftotiofenos, tioxanteno
etanol	15	dibenzotiofeno, benzotiofeno, naftotiofeno
diclorometano	168	tiol, tiofeno, naftotiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tioxanteno, benzonaftotiofeno,
benzeno	130	tiol, naftotiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, benzonaftotiofeno, tioxanteno
piridina	104	tiol, tiofeno, naftotiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, benzonaftotiofeno, tioxanteno

Piridina foi usada em muitos estudos para extrair betume de carvão<sup>82,247,248</sup>. Pelos resultados obtidos neste trabalho, observa-se que o DCM pode ser usado em substituição à piridina. Além disso, para algumas subclasses de OSC, foi identificado um número maior de compostos no extrato DCM. Um exemplo disto são os BT ligados a três metilas, cujo íon qualificador é o 161 (**Figura 31**).



**Figura 31.** Comparação entre o extrato com diclorometano (a) e o extrato com piridina (b) no modo íon selecionado, íon característico  $m/z$  161.

O uso do DCM como substituto da piridina e do benzeno representa um ganho ambiental para o processo analítico. Além disso, a GC×GC/TOFMS permitiu a separação dos OSC de outros interferentes da matriz, conforme discutido nas outras técnicas de extração.

Comparando-se todos os métodos de extração, a ASE e a SLE-LT foram as técnicas mais eficientes no que se refere a número de OSC extraídos. A análise dos OSC no alcatrão obtido via pirólise revelou um número de compostos inferior ao encontrado nos betumes obtidos através das técnicas de extração. Uma possível transformação dos OSC, quando aquecidos a altas temperaturas na pirólise, gerando SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> é uma hipótese plausível para a compreensão destes resultados.

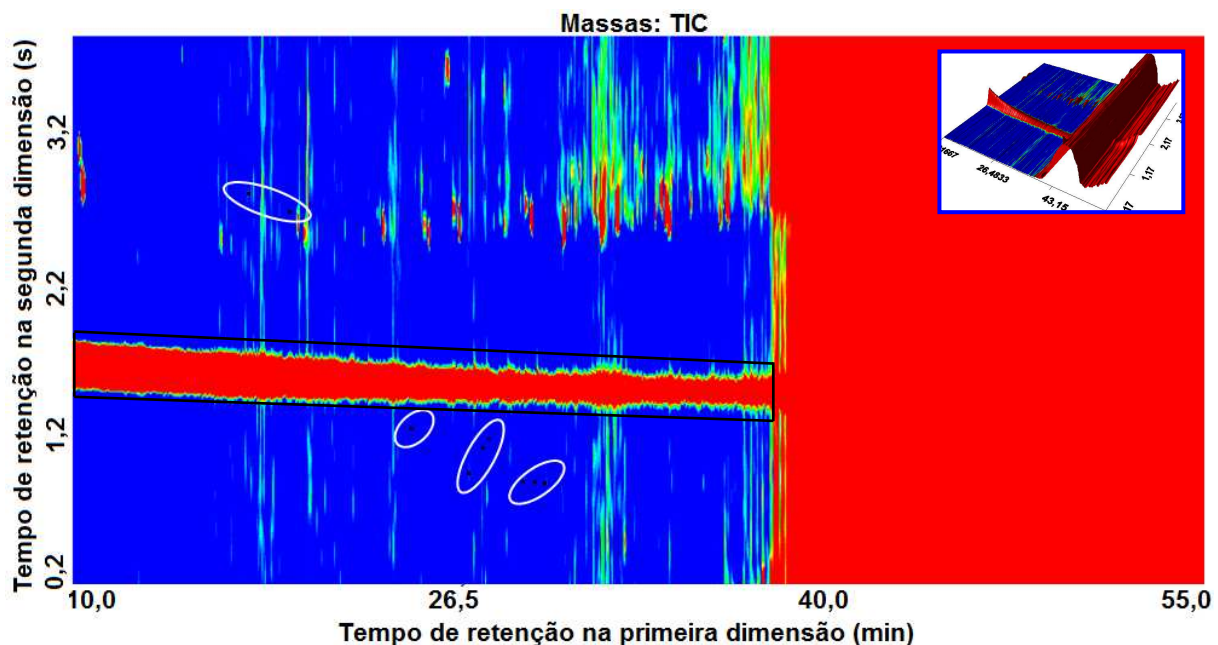
## **4.2 GASÓLEO PESADO**

### **4.2.1 Análise de compostos orgânicos sulfurados do gasóleo pesado sem fracionamento por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo**

Nos trabalhos descritos na literatura referentes à análise de OSC por GC×GC em amostras petroquímicas, pode-se verificar duas abordagens distintas: injeção direta da amostra diluída em algum solvente orgânico, utilizando-se detectores seletivos<sup>18,150,217-220</sup> ou injeção da amostra após etapas de fracionamento, empregando-se detectores universais<sup>180,250,251</sup>. Análise direta, sem diluição em solventes para as matrizes querosene<sup>219</sup> e diesel<sup>150,218</sup> foram analisadas empregando o detector SCD, da mesma forma que um fluído de craqueamento catalítico<sup>217</sup>, empregando o detector AED. Por outro lado, amostras como gasóleo extra pesado<sup>251</sup> foram investigadas após fracionamento por cromatografia líquida empregando sílica gel em saturados, aromáticos e compostos polares e utilizou-se detector de espectrometria de massas. Também, em um gasóleo de vácuo<sup>180</sup> empregou-se a cromatografia por troca de ligante com Pd-ACDA e detector seletivo, SCD.

Neste trabalho optou-se por analisar o GOP em diclorometano com GC×GC/TOFMS, ao invés de empregar detectores seletivos, como a maioria dos trabalhos sobre OSC e o resultado disto pode ser observado na **Figura 32**. Foram verificados 7590 picos cromatográficos, dos quais 4320 (57 %) são compostos desconhecidos, cuja similaridade espectral com compostos do banco de dados de espectros de massa foi inferior a 70 %. Nove OSC foram identificados tentativamente (pontos em pretos na **Figura 32**), sendo eles: metil-undecanotiol (dois compostos), C2-BT, C3-BT (quatro compostos) e C4-BT (três compostos). A partir do  $t_{R1}$  38,0 min, observa-se elevação pronunciada da linha base (parte em vermelho do cromatograma), a qual caracteriza uma mistura complexa não resolvida, além de sangramento da coluna cromatográfica.

O baixo número de OSC demonstra que o emprego da GC×GC/TOFMS não resultou em separação e identificação satisfatória destes compostos, presentes em baixa concentração no GOP, dada a complexidade da matriz. Desta forma, optou-se pela realização de fracionamento da matriz antes da análise via GC×GC/TOFMS.



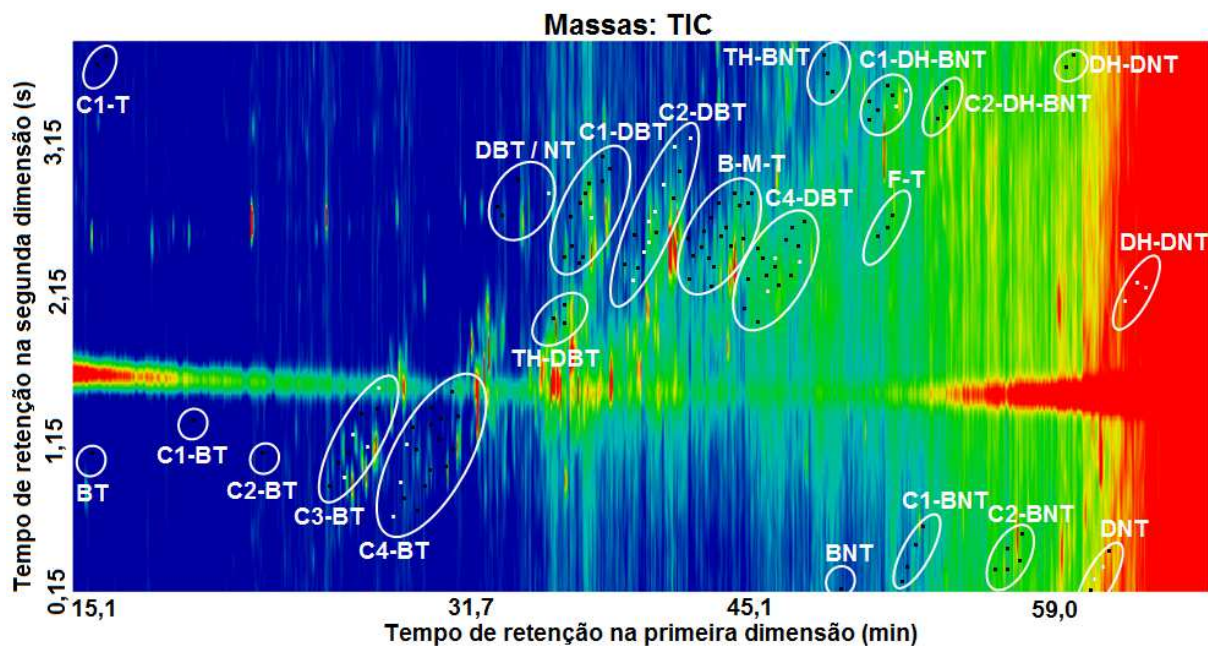
**Figura 32.** Diagrama de corrente iônica total obtido por análise direta do gasóleo pesado por GC×GC/TOFMS (sem fracionamento). Pontos em preto: compostos sulfurados identificados. Linha destacada em preto: sangria da coluna.

#### 4.2.2 Análise de compostos orgânicos sulfurados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massa do gásóleo pesado com pré-fracionamento em coluna de alumina

Os compostos presentes em maior concentração em amostras petroquímicas são os hidrocarbonetos alifáticos<sup>1</sup>, conseqüentemente, também um dos principais interferentes na análise cromatográfica direcionada a outros compostos presentes em baixa concentração, como os OSC<sup>17</sup>. O pré-fracionamento em coluna de alumina teve como objetivo separar os hidrocarbonetos alifáticos dos compostos aromáticos. Além da alumina, a sílica gel<sup>178</sup> e a mistura sílica/alumina<sup>27,179</sup>, também são empregadas para pré-fracionamento; porém, melhores resultados na literatura foram obtidos com a alumina<sup>236</sup>.

A fração contendo os compostos aromáticos foi injetada nas condições descritas no **item 3.5.2** da Experimental. O objetivo da análise foi verificar se apenas com uma etapa de fracionamento, onde ocorre retirada dos hidrocarbonetos alifáticos, o emprego da GC×GC/TOFMS resultaria em separação dos OSC dos demais compostos aromáticos; em especial dos PAH. Cabe lembrar que o uso dos métodos de fracionamento descritos na literatura para separação dos OSC dos demais compostos aromáticos aumenta significativamente o custo da análise. Outro aspecto importante é que a supressão de um passo no método analítico, minimiza as possibilidades de contaminação da amostra e de perda de analitos, tornando o método mais fácil e rápido.

A **Figura 33** representa o diagrama de cores de corrente iônica total obtido para a fração aromática do GOP. Observa-se, porém que, mesmo após a etapa de pré-fracionamento, a amostra ainda é bastante complexa.



**Figura 33.** Diagrama de corrente iônica por GC×GC/TOFMS para o gasóleo pesado após pré-fracionamento em coluna de alumina. Regiões em destaque indicam classes e subclasses de sulfurados. CX: x se refere ao número de carbonos ligados ao anel. T: tiol, BT: benzotiofeno, NT: naftotiofeno, DBT: dibenzotiofeno, BNT: benzonaftotiofeno, TH: tetrahydro, B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno, F: fenil, DH: dihidro, DNT: dinaftotiofeno. Pontos brancos e pretos designam diferentes isômeros pertencentes a mesma subclasse e diferenciados por espectros de massas.

Foram detectados na fração aromática do GOP 8.497 picos cromatográficos, dos quais 4200 (49%) foram desconhecidos e 152 tentativamente identificados como OSC. Comparando-se os dados resultantes da análise direta da amostra (sem fracionamento) e os obtidos após o pré-fracionamento com alumina, foi possível verificar que o pré-fracionamento permitiu a identificação de um número maior de compostos, bem como diminuiu o número de picos cromatográficos, cujo valor de similaridade com espectros de massa padrão foi inferior a 700 (considerados compostos desconhecidos).

Na **Tabela XVI** estão listados os OSC, por classe química. Observa-se que classes típicas de compostos sulfurados em amostras petroquímicas, como BT e DBT foram identificadas. É importante destacar que os tióis e outros SPAC (como por exemplo, ditiolanos e sulfetos), também foram tentativamente identificados. Os tióis são conhecidos como compostos para os quais a análise cromatográfica é problemática, mesmo quando se emprega cromatografia por troca de ligante<sup>13</sup>.

**Tabela XVI.** Identificação dos compostos orgânicos sulfurados presentes na fração aromática do gasóleo pesado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Classe	Subclasse	Fórmula	Numero compostos
benzotiofeno	C0-BT	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	1
	C1-BT	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	1
	C2-BT	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	1
	C3-BT	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	9
	C4-BT	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S	18
	C5-BT	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	2
dibenzotiofeno	C0-DBT	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	1
	C1-DBT	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	4
	C2-DBT	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	14
	C4-DBT	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S	15
dihidrodibenzotiofeno	C0-DHDBT	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S	1
	C1-DHDBT	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> S	3
tioxanteno	C0-TX	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	1
benzonaftotiofeno	BNT	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> S	3
	C1-DHBNT	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> S	5
	C1-THBNT	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> S	2
	C1-BNT	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> S	4
	C2-DHBNT	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> S	3
	C2-BNT	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> S	5
dinaftotiofeno	C0-DNT	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> S	6
	DHDNT	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> S	5
Bis-benzeno-metil-tioeten tióis*	B-M-T	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S	17
	C1- fenilmetil*	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	1
	C1-undecanotiol*	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> S	1
	difenil-propenotiol*	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S	2
	tri-butilbenzenotiol*	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> S	2
	C1 sulfonil lbenzeno*	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S	1
feniltio-naftaleno*		C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> S	1
bis(metilsulfanil)bifenil*		C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	2
feniltiotrifenilciclopropeno*		C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> S	2
Benzil-metil-ditiolano*		C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> S	1
<b>Total</b>			<b>136</b>

\* SPAC

Vale mencionar, que assim como ocorreu nas amostras de betume e alcatrão de carvão, algumas subclasses de OSC com igual número de carbonos ligados à estrutura principal, foram identificadas por análise minuciosa de diferenças nos espectros de massas. Esta diferenciação está indicada na **Figura 33** por pontos brancos e pretos. Por exemplo, para a subclasse dos C3-BT, pontos brancos representam etil metil-benzotiofenos e pontos pretos indicam trimetil-benzotiofenos.

Além da identificação dos OSC, verificou-se também o potencial da GC×GC para a separação de PASH de interferentes, que coeluem na primeira dimensão. Algumas separações, que ocorreram devido à utilização do sistema bidimensional estão listadas na **Tabela XVII**.

Casos típicos de coeluição, citados na literatura, como por exemplo, a coeluição entre dibenzotiofeno e fenantreno<sup>19</sup> foram resolvidos, sendo estes compostos tentativamente identificados. Outros casos, como por exemplo, o par de compostos C2-NT e C2-quinolina que coelui na <sup>1</sup>D, foi separado na <sup>2</sup>D. Esta também é uma informação importante, pois a identificação tanto de compostos nitrogenados, como de sulfurados em petróleo e derivados é relevante para a indústria petroquímica. Os compostos nitrogenados são responsáveis por envenenamento de catalisadores, facilitam as reações de oxidação, formando gomas e causando mau cheiro, além de contribuírem para as emissões gasosas, causando poluição atmosférica <sup>210</sup>. Este tipo de coeluição configura superposição de picos de duas classes de interesse (nitrogenados e sulfurados), por vezes tão difícil de resolver como as coeluições de analitos e componentes da matriz <sup>252</sup>.

**Tabela XVII.** Identificação de coeluição de compostos orgânicos sulfurados com outras classes de compostos na <sup>1</sup>D e separação na <sup>2</sup>D por cromatografia gasosa bidimensional abrangente para a amostra de GOP após pré-fracionamento em coluna de alumina.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub> (min) e <sup>2</sup> t <sub>R</sub> (s)	coeluição	Íon molecular
38,48 e 0,6	dimetil-benzotiofeno	175
38,48 e 1,64	Trimetil-dihidro-antraceno	207
33,88 e 2,93	dibenzotiofeno	184
33,88 e 2,62	fenantreno	178
33,88 e 0,94	dimetil-isopropil-naftaleno	183
35,68 e 2,44	metil-dibenzotiofeno	198
35,68 e 2,61	metil-fenantridina	193
35,68 e 1,35	dimetil-propil-azuleno	183
35,68 e 1,79	metil-dihidro-antraceno	179
36,21 e 2,39	metil-dibenzotiofeno	198
36,21 e 1,36	trimetil-propenil-naftaleno	195
36,28 e 2,45	metil-dibenzotiofeno	198
36,28 e 2,06	dimetil-fluoreno	179
37,48 e 3,00	metil-dibenzotiofeno	198
37,48 e 2,71	metil-fenantreno	192
38,15 e 2,34	dimetil-dibenzotiofeno	212
38,15 e 1,77	dimetil-dihidro-antraceno	193
38,62 e 2,24	dimetil-naftotiofeno	212
38,62 e 1,37	terc-butil-dihidro-antraceno	179
38,62 e 1,90	trimetil-propenil-naftaleno	195
39,21 e 2,61	dimetil-naftotiofeno	212
39,21 e 2,72	dimetil-benzoquinolina	207
39,55 e 2,63	dimetil-naftotiofeno	212
39,55 e 1,97	trimetil-propenil-naftaleno	195
47,75 e 0,16	benzonaftotiofeno	234
47,75 e 2,56	fenil quinolina	220
47,75 e 3,71	dihidro criseno	230
47,75 e 3,36	dimetil-fenil-naftaleno	232



Bons resultados para separação e identificação tentativa de vários OSC foram obtidos utilizando-se apenas o pré-fracionamento da amostra de GOP, através da separação proporcionada pela GC×GC entre OSC e interferentes. Não há relatos na literatura relacionados a este tipo de abordagem analítica, onde se emprega apenas pré-fracionamento da amostra. O que consta em trabalhos publicados é a identificação dos OSC por injeção direta da matriz e análise por GC×GC, usando-se detectores seletivos ou ainda, o pré-fracionamento através de HPLC, utilizando-se a fase Pd-ACDA<sup>180</sup>, com posterior análise por GC×GC/TOFMS.

Assim, foi feita a comparação entre os resultados obtidos apenas por pré-fracionamento e aqueles provenientes de procedimento que incluiu pré-fracionamento e fracionamento, a fim de compará-los quanto a sua eficiência. Este último procedimento consistiu em cromatografia por troca de ligante com PdCl<sub>2</sub> e foi realizado de duas maneiras, sendo ambos os resultados também comparados entre si. Estes dois procedimentos de fracionamento já foram empregados por outros pesquisadores para fins semelhantes, um envolvendo paládio fisicamente sorvido na FE<sup>43,158,159,165,173,176-178,232</sup> e outro paládio covalentemente ligado à FE<sup>22,156</sup>. A forma de preparo desta última FE foi modificada e caracterizada neste trabalho.

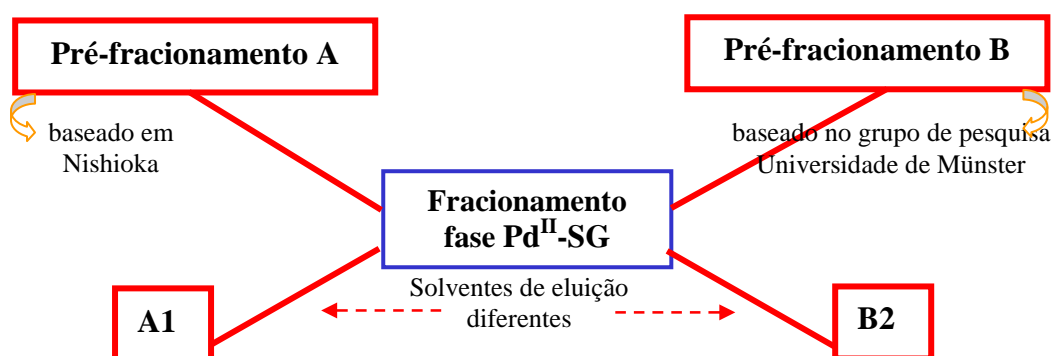
#### **4.2.3 Análise de compostos orgânicos sulfurados utilizando diferentes métodos de fracionamento que empregam a cromatografia por troca de ligante – uso de paládio sorvido fisicamente na superfície da sílica gel**

O fracionamento do GOP foi realizado através de dois procedimentos, sendo que em ambos foi empregada a cromatografia por troca de ligante (LEC). No primeiro procedimento foi utilizado o cloreto de paládio adsorvido na superfície da sílica gel, Pd<sup>II</sup>-SG (1) e no segundo, o cloreto de paládio encontrava-se quimicamente ligado à sílica gel, na forma de mercaptopropil trimetoxisilano (Pd<sup>II</sup>-MPSG). Levando-se em consideração que o emprego da fase Pd<sup>II</sup>MPSG é relativamente novo e que não há estudos de caracterização deste material na literatura, foi realizada a caracterização do mesmo, confirmando-se o correto preparo da fase pelos resultados das análises de caracterização.

As frações obtidas em todos os procedimentos foram inicialmente analisadas por 1D-GC/qMS (modo scan e EIM) a fim de verificar qual procedimento haveria resultado em maior número de OSC identificados. Não foi empregado a 1D-GC no modo SIM para o GOP, uma vez que quando se utilizou esta análise para o alcatrão e o betume no carvão, os resultados não resultaram melhorias significativas.

A GC×GC/TOFMS foi aplicada as mesmas amostras a fim de realizar um estudo mais detalhado e caracterizar, de forma geral, os OSC presentes. Porém, somente para o fracionamento com melhores resultados por 1D-GC/qMS.

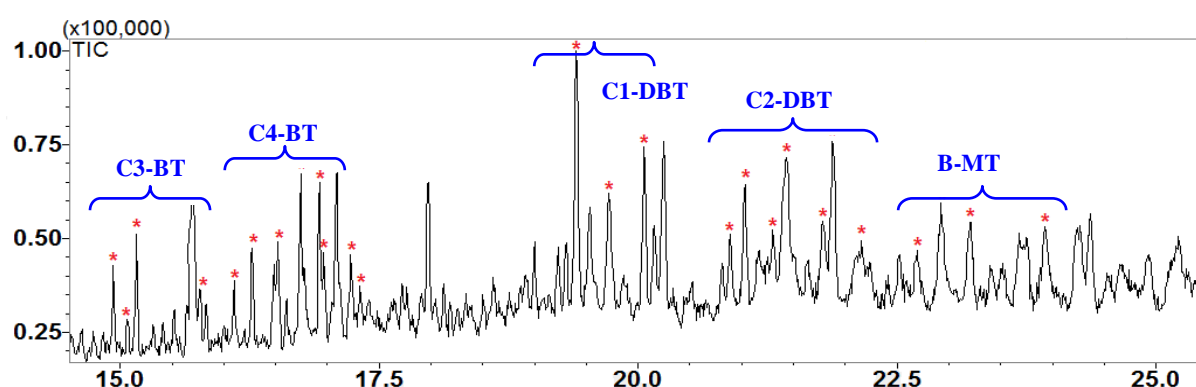
No que tange ao uso do paládio fisicamente adsorvido à superfície da sílica gel, foram empregados dois procedimentos de pré-fracionamento (A e B) e dois de fracionamento (designados de 1 e 2), nos quais foram utilizados diferentes eluentes e FE. O procedimento A está baseado em Nishioka <sup>43</sup>, o qual empregou alumina como FE, incluindo-se neste trabalho, algumas alterações <sup>178</sup>. No procedimento B foi empregada a mesma fase estacionária (alumina) e uma composição de eluentes diferente daquela do procedimento A <sup>236</sup>. Os procedimentos A e B foram combinados com os diferentes fracionamentos, conforme esquema da **Figura 34**. Por exemplo, o procedimento designado de A1 consiste no pré-fracionamento A seguido do fracionamento 1, que se refere ao método convencional de fracionamento de Nishioka <sup>43</sup> modificado. As combinações de procedimentos estão descritos no capítulo 3, nos **itens 3.4.5 e 3.4.6**. Em B2, os solventes empregados para o fracionamento foram os sugeridos pelo grupo de pesquisa da Universidade de Münster <sup>236</sup>. Em ambos os fracionamentos (1 e 2), a FE empregada foi a Pd<sup>II</sup>-SG, onde o Pd se encontra sorvido fisicamente.



**Figura 34.** Esquema do processo de fracionamento que empregou fase estacionária, onde o paládio está adsorvido fisicamente na superfície da sílica gel.

#### 4.2.4 Resultados obtidos através do procedimento A1 empregando-se cromatografia gasosa monodimensional

A **Figura 35** ilustra o cromatograma obtido via GC/qMS para o GOP, fracionado de acordo com o procedimento A1 (onde A refere-se ao pré fracionamento A e fracionamento 1). Para a fração dos PASH foram tentativamente identificados 28 compostos, conforme **Tabela XVIII**. As indicações da **Figura 35** representam as regiões de eluição dos vários grupos de compostos sulfurados.



**Figura 35.** Cromatograma obtido por GC/qMS dos extratos *n*-hexano/clorofórmio (1:1v/v) obtido no fracionamento com coluna de Pd<sup>II</sup>-SG (Pd fisicamente sorvido à sílica gel) para o gasóleo pesado. Condições cromatográficas apresentadas no **item 3.5.1**. CX: X indica o número de carbonos (C) do grupo ligado ao OSC; BT: benzotiofeno; DBT: dibenzotiofeno; B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno.

**Tabela XVIII.** Compostos tentativamente identificados na fração PASH do procedimento A1 para o gasóleo pesado, empregando a cromatografia monodimensional com detector de espectrometria de massas.

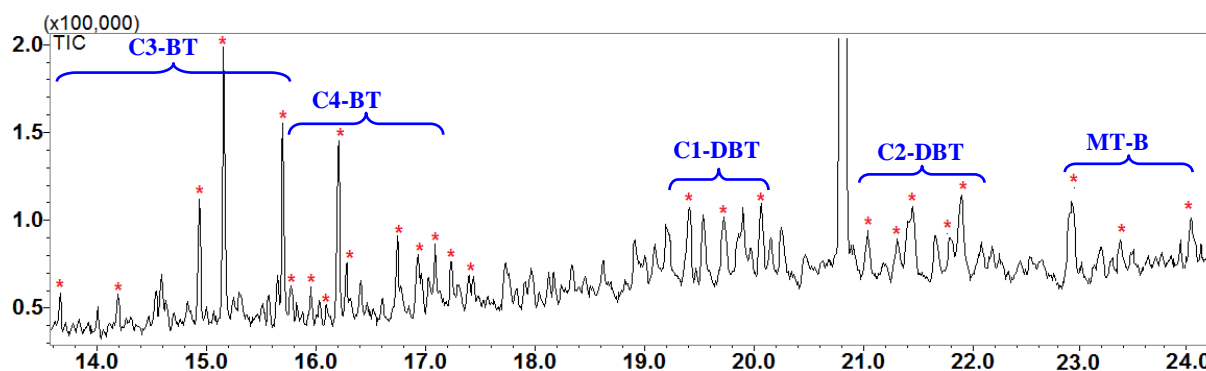
Sub classe	Número de OSC tentativamente identificados
trimetil-benzotiofeno	4
tetrametil-benzotiofeno	9
metil-dibenzotiofeno	3
dimetil-dibenzotiofeno	1
dimetil-naftotiofeno	7
bis-benzeno-metil-tioeteno	4

Para a fração dos compostos aromáticos policíclicos sulfurados (SPAC), não foram identificados compostos sulfurados por 1D-GC/qMS. De acordo com a literatura <sup>43</sup>, compostos eluídos na fração SPAC se referem a outros tipos de OSC aromáticos que não os PASH, como os tióis e sulfetos (estruturas ilustradas no **Anexo A**). Nestes, o átomo de enxofre não se encontra ligado ao anel aromático. No trabalho desenvolvido por Nishioka <sup>43</sup>, empregando o mesmo procedimento de extração e análise para uma amostra de óleo cru, foram identificados vários SPAC. Uma possível explicação para a ausência dos SPAC neste trabalho pode ser a diferença entre as amostras, já que, em frações de petróleo, o número de OSC é menor do que em uma amostra de óleo cru. Vale destacar que alguns SPAC foram identificados no GOP pré-fracionado em coluna de alumina e analisados por GC×GC/TOFMS (**Figura 33**).

#### **4.2.5 Resultados obtidos através do procedimento B2 empregando-se cromatografia gasosa monodimensional**

O uso de solventes diferentes (CH:DCM, isopropanol) dos tradicionalmente utilizados (*n*-hexano:clorofórmio éter etílico:clorofórmio) para eluição de PASH e SPAC em coluna preenchida com Pd<sup>II</sup>-SG, onde o paládio está sorvido fisicamente à sílica resultou na eluição dos OSC complexados ao paládio. Assim, vários testes foram realizados a fim de retirar o paládio, conforme descrito na parte experimental, **item 3.4.5** (procedimentos i, ii, iii, iv). A análise cromatográfica mostrou que o procedimento iii apresentou os melhores resultados. Neste, foi feita a adição de 50 µL de dietilamina ao eluato, o qual foi submetido à eluição com 50 mL DCM através de coluna de vidro preenchida com 5 g de alumina.

A **Figura 36** ilustra os cromatogramas obtidos via GC/qMS para as amostras de GOP brasileiro para a fração PASH seguida do procedimento iii. A toxicidade do benzeno (procedimento ii) levou ao uso de DCM na etapa de fracionamento, o qual foi bem sucedido. Vale ressaltar que o emprego do DCM nesta etapa ainda não havia sido registrado na literatura científica. No total, foram identificados 25 compostos (**Tabela XIX**), resultado muito semelhante ao que se obteve no procedimento A1.



**Figura 36.** Cromatograma obtido por GC/qMS do extrato CH/DCM na proporção 7:3, 1% de isopropanol, obtido no fracionamento com coluna de Pd<sup>II</sup>-SG (Pd fisicamente sorvido à sílica gel) seguido de *cleanup* usando-se DCM como solvente para gasóleo pesado. Condições cromatográficas apresentadas no item 3.5.1. CX: X indica o número de carbonos (C) do grupo ligado ao OSC; BT: benzotiofeno; DBT: dibenzotiofeno; B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno

**Tabela XIX.** Compostos tentativamente identificados na fração PASH do procedimento B2 para o GOP brasileiro.

Sub classe	Número de picos tentativamente identificados
C3 benzotiofeno	5
C4-BT	8
metil-dibenzotiofeno	3
dimetil-dibenzotiofeno	1
dimetil-naftotiofeno	5
bis-benzeno-metil-tio-eteno	3

Não foi verificada a presença de OSC na fração SPAC. Esta dificuldade de detectar e identificar estes compostos é um dos pontos negativos da cromatografia por troca de ligante empregando o paládio adsorvido na superfície da sílica gel e já tem sido relatada por alguns autores<sup>13,43,157</sup>. Compostos onde o átomo de enxofre não faz parte do anel aromático são mais facilmente complexados ao paládio durante a eluição. O emprego da dietilamina como agente complexante parece não

ser suficiente neste caso. É digno de nota que alguns trabalhos que relatam resultados de fracionamento com paládio fisicamente sorvido à sílica e a separação da fração SPAC, não apresentam os resultados obtidos<sup>154,158,178,199</sup>.

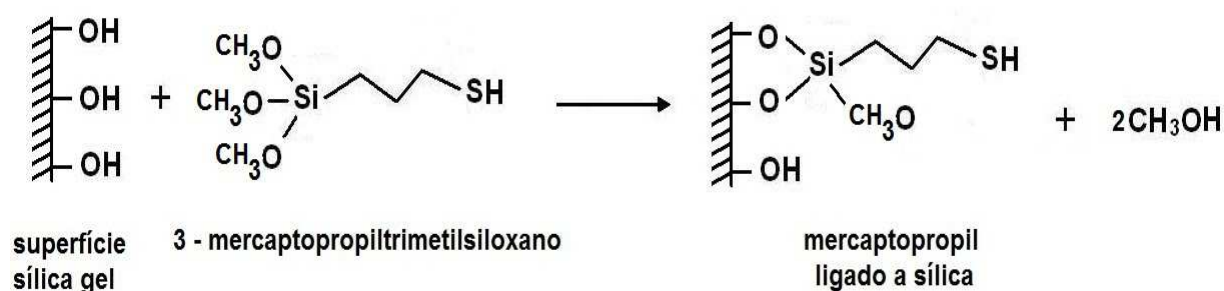
Horak e colaboradores<sup>253</sup> desenvolveram um trabalho para análise exclusiva de sulfetos no qual testaram vários metais e obtiveram bons resultados, empregando mercúrio e prata. Talvez uma alternativa seja um fracionamento exclusivo para SPAC, quando estes compostos forem analisados por 1D-GC/qMS.

Observou-se que os resultados obtidos para os procedimentos de pré fracionamento e fracionamento A1 e B2, que empregam a LEC com paládio fisicamente sorvido à superfície da sílica gel foram muito semelhantes no que tange aos compostos tentativamente identificados. Entretanto, o procedimento B2 apresenta a vantagem de utilizar DCM ao invés de benzeno. Por outro lado, este procedimento requer um maior número de etapas, pois é necessário proceder-se ao *cleanup* da fração PASH.

#### **4.2.6 Análises de caracterização dos materiais: 3-mercaptopropila-sílica gel e 3-mercaptopropila-sílica gel quimicamente ligada ao cloreto de paládio**

O preparo da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG foi realizado em duas etapas. Inicialmente, a reação de enxerto (do inglês, *grafting*), que consistiu na imobilização do grupamento 3-mercaptopropila na superfície da sílica através da reação do 3-mercaptopropil-trimetoxisilano com os silanóis (SiOH) da superfície da sílica, formando a fase MPSG, como ilustrado na **Figura 37**.

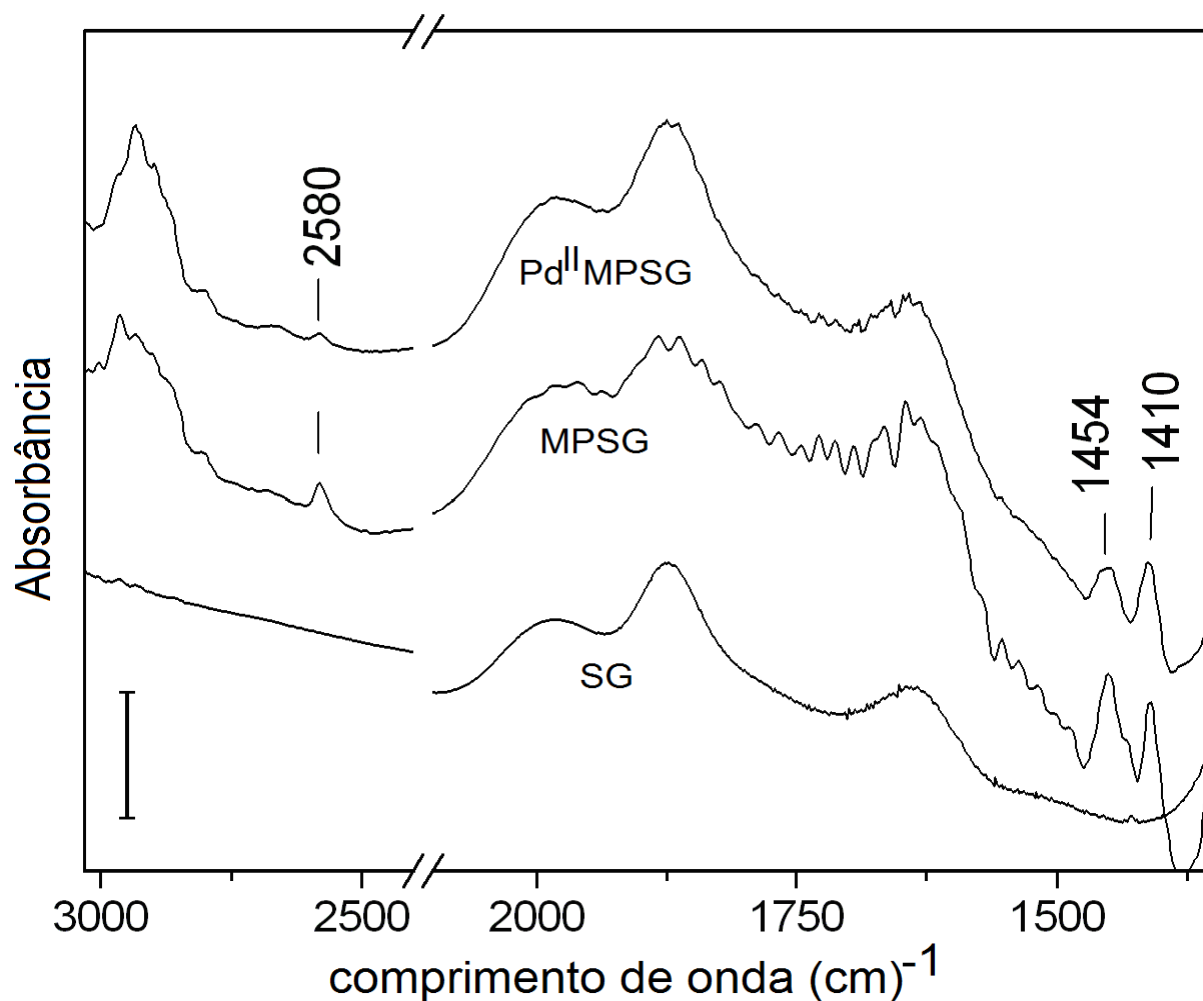
O 3-mercaptopropil trimetoxisilano pode ser imobilizado na superfície da sílica gel por um, dois ou três grupos silanóis. No caso representado na **Figura 37**, a imobilização ocorreu por dois grupos silanóis e restou um grupo metóxi, que não reagiu, o qual, posteriormente, é retirado na etapa de lavagem, pela reação com a água, transformando-se em grupo silanol no sólido final. A segunda etapa consistiu na adição da solução de cloreto de paládio em meio aquoso a fase MPSG, formando a fase final denominada de Pd<sup>II</sup>-MPSG.



**Figura 37.** Reação de enxerto do composto 3-mercaptopropila-trimetoxissilano com grupos silanóis da sílica gel, formando o material 3-mercaptopropila ligado a sílica gel (MPSG).

A fim de caracterizar estruturalmente tanto o material MPSG quanto o Pd<sup>II</sup>-MPSG e a sílica gel pura, foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho (IR). Os espectros obtidos para os materiais, previamente aquecidos à temperatura de 140 °C, sob vácuo, podem ser visualizados na **Figura 38**. As bandas em 1410 e 1454 cm<sup>-1</sup>, observadas no espectro da MPSG e Pd<sup>II</sup>-MPSG, são características da deformação de CH<sub>2</sub> pertencentes ao grupo propila<sup>254</sup>. Estes materiais mostram também bandas entre 3000 e 2900 cm<sup>-1</sup>, características de estiramento C-H. A banda em 2580 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento SH do grupo mercapto<sup>254</sup>. Observa-se claramente uma diminuição na área do estiramento da banda SH no espectro do material Pd<sup>II</sup>-MPSG, quando comparada ao espectro MPSG, sugerindo que o paládio está coordenado ao grupo SH. As bandas largas entre 1600 e 2100 cm<sup>-1</sup> são bandas típicas de *overtone* de sílica<sup>255</sup>.

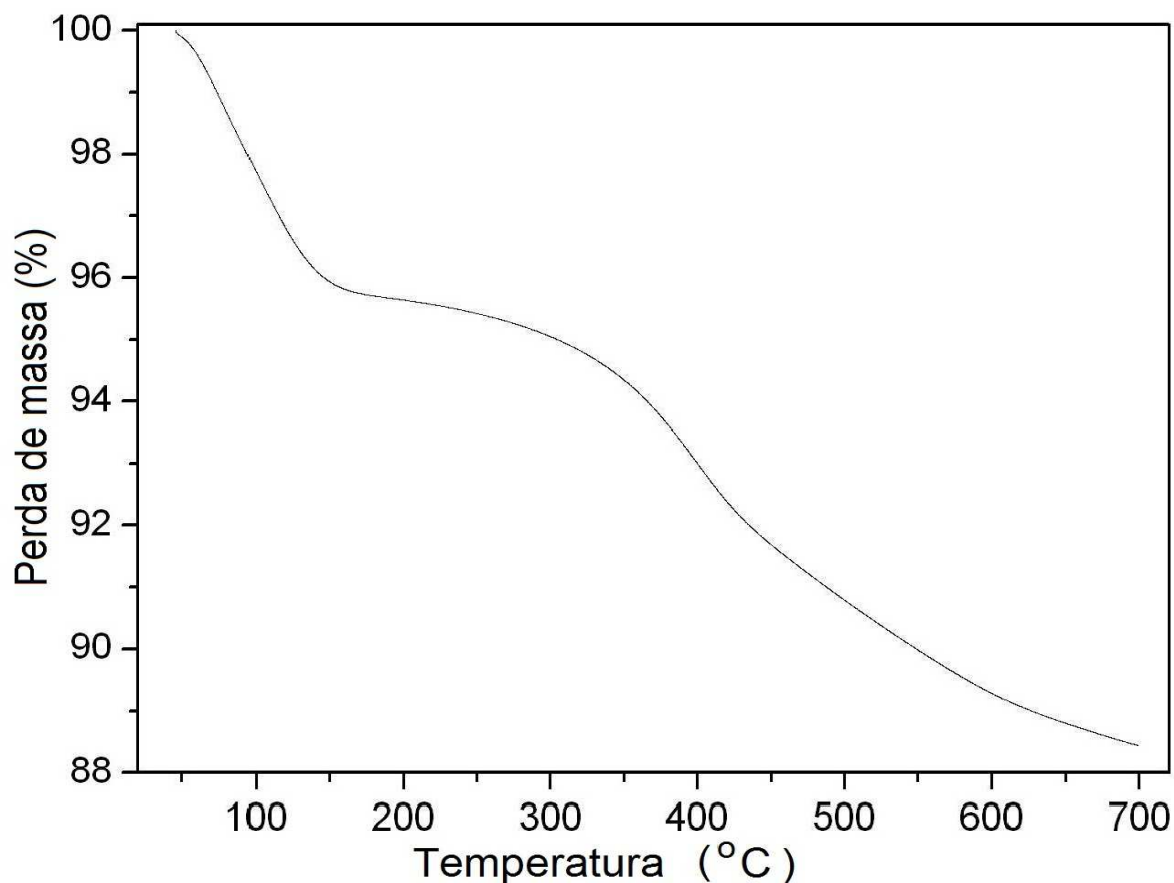
Os resultados desta análise de IR evidenciam que a reação de enxerto ocorreu e que o grupo mercaptopropila está covalentemente ligado à superfície da sílica gel, uma vez que os espectros foram obtidos para materiais previamente aquecidos a 140 °C, sob vácuo, permitindo, assim, que as bandas correspondentes ao estiramento SH, fossem visualizadas.



**Figura 38.** Espectro de absorvância no infravermelho da sílica gel (SG) e dos materiais mercaptopropila ligado à sílica gel (MPSG) e mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG), obtidos a temperatura ambiente após aquecimento até 140 °C, sob vácuo. O valor da barra na escala de absorvância é de 0.3.

A análise termogravimétrica do material MPSG foi realizada a fim de verificar a temperatura máxima a que o material pode ser aquecido sem sofrer modificações. A **Figura 39** mostra que os grupos orgânicos apresentam estabilidade térmica até 260 °C.





**Figura 39.** Curva termogravimétrica do material mercaptopropila ligado covalentemente à sílica gel.

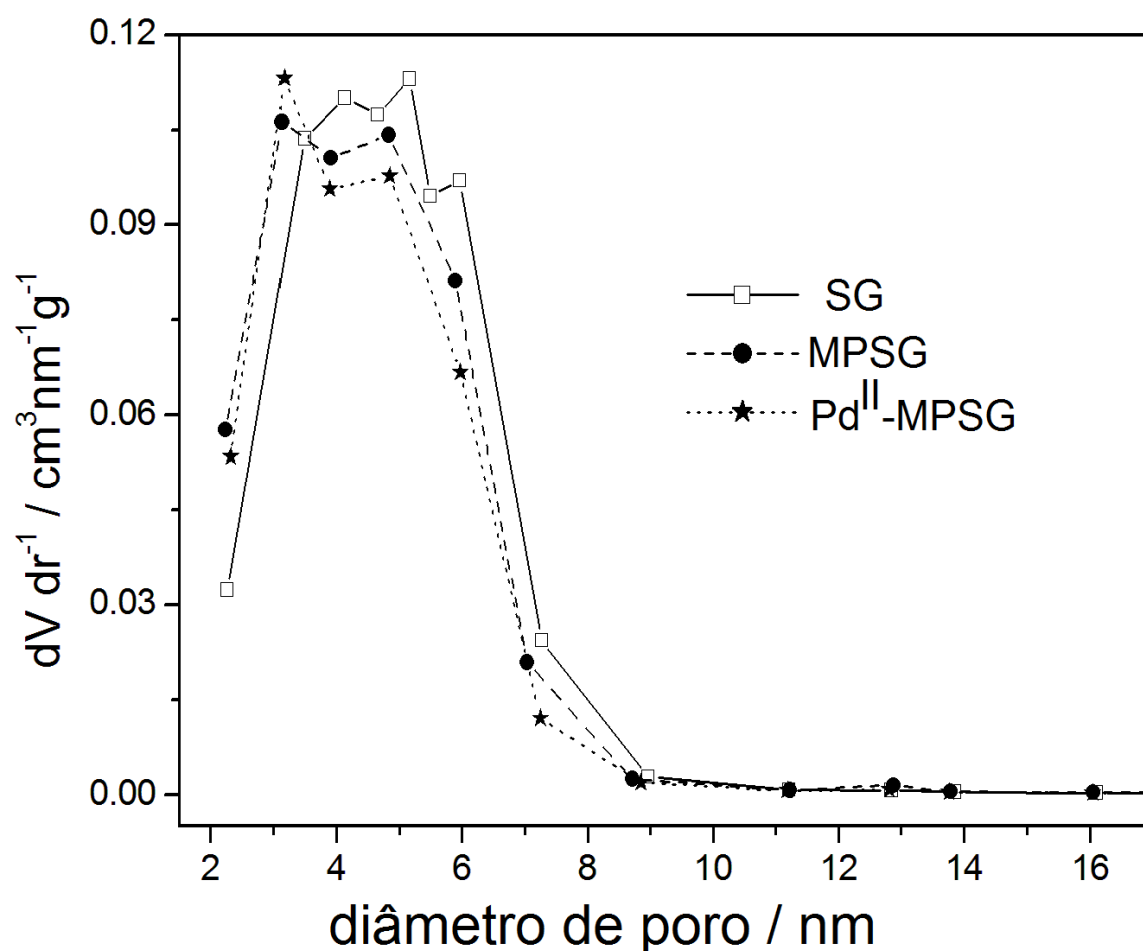
A análise elementar dos materiais MPSG e Pd<sup>II</sup>-MPSG, assim como os valores de área específica BET estão descritos na **Tabela XX**. Os valores encontrados na análise elementar para carbono e paládio indicam uma razão molar paládio/mercaptopropil igual a 1, e os valores de superfície específica permanecem constantes, indicando que não ocorreu variação nas características texturais da matriz com a presença do paládio. Isto é um ponto importante, já que a sílica pura usada como matriz apresenta também um valor de superfície específica similar de  $350 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , indicando também que nenhuma troca textural significativa ocorreu na superfície, após imobilização do grupo mercaptopropila, através da reação de enxerto.

**Tabela XX.** Análise elementar e da superfície específica da sílica gel e dos materiais mercaptopropila ligado à sílica gel e mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio.

Material	Análises elementar / mmol g <sup>-1</sup>		BET
	MPSG <sup>1</sup>	Pd <sup>II</sup> -MPSG <sup>2</sup>	Superfície específica/ ± 5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
MPSG	1,3	1,0	393
Pd <sup>II</sup> -MPSG	1,2	1,2	390

<sup>1</sup> = obtido por análise CHN; <sup>2</sup> = obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

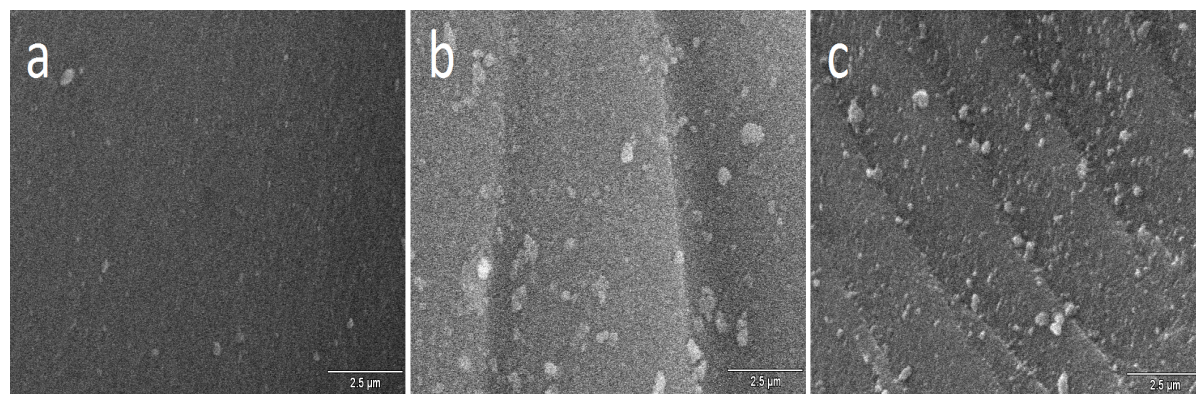
As curvas de distribuição de tamanho de poro para a sílica pura, MPSG e Pd<sup>II</sup>-MPSG, obtidas pelo método BJH <sup>234</sup> podem ser visualizadas na **Figura 40**.



**Figura 40.** Curva de distribuição de tamanho de poros obtidas pelo método BJH para os materiais sílica gel (SG), mercaptopropila ligado à sílica gel (MPSG) e mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio II (Pd<sup>II</sup>-MPSG).

As três curvas são muito similares, o que evidencia uma distribuição de poros invariável após a reação de enxerto, tanto para o material MPSG, quanto no Pd<sup>II</sup>-MPSG, em concordância com a análise elementar e de superfície específica discutidas anteriormente. Estes resultados são importantes, pois evidenciam que os grupos mercaptopropila e também o paládio são imobilizados na superfície de uma forma altamente dispersa, como monocamadas.

Por fim, a sílica pura e os materiais MPSG e Pd<sup>II</sup>-MPSG foram submetidos a análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM), conforme **Figura 41**, com o objetivo de verificar a estrutura superficial destes materiais. Foram detectadas algumas variações morfológicas. É possível observar que a matriz de sílica pura (**Figura 41a**) apresenta uma superfície lisa e homogênea, enquanto as imagens do material MPSG (**Figura 41b**) e Pd<sup>II</sup>-MPSG (**Figura 41c**) revelam ranhuras (pontos brancos na Figura) que podem ser atribuídas ao atrito entre as partículas, que ocorreu durante a reação de enxerto com a agitação mecânica. A presença de ranhuras foi acompanhada de aparecimento de grande quantidade de pequenas partículas fragmentadas. Portanto, embora os materiais apresentem estrutura de poros idêntica, como discutido anteriormente, essas variações morfológicas podem explicar o ligeiro aumento da superfície específica (BET) de 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a sílica pura e 390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para MPSG e Pd<sup>II</sup>-MPSG.



**Figura 41.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para (a) sílica pura, material onde grupamento mercaptopropila está ligado à sílica gel (MPSG) e (c) material onde grupamento mercaptopropila está ligado à sílica gel e a paládio II (Pd<sup>II</sup>-MPSG). Ampliação da imagem de 1.200 vezes.

Supondo-se que os grupos orgânicos cobrem uniformemente a superfície, a densidade de superfície dos grupos mercaptopropila,  $d$ , pode ser definida como

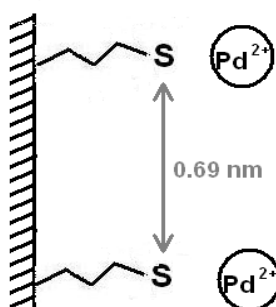
$$d = (N_f \times N) / S_{\text{BET}}$$

onde  $N_f$  é a cobertura orgânica ( $\text{mol g}^{-1}$ ) obtida a partir da análise elementar apresentada na **Tabela XX**,  $N$  é o número de Avogadro e  $S_{\text{BET}}$  é a superfície específica<sup>256</sup>. O valor  $d$  obtido é 3.1 grupos orgânicos por  $\text{nm}^2$ .

A distância média intermolecular,  $l$ , é definida por

$$l = (1/d)^{1/2}$$

O valor médio obtido para a distância intermolecular entre as ligações dos grupos mercaptopropila é de 0,69 nm. Considerando que o raio do  $\text{Pd}^{2+}$  é cerca de 0,69 nm<sup>257</sup>, o íon Pd (II) pode ligar-se apenas a um grupo mercapto, como representado na **Figura 42**, em acordo com a análise elementar apresentada na **Tabela XX**.



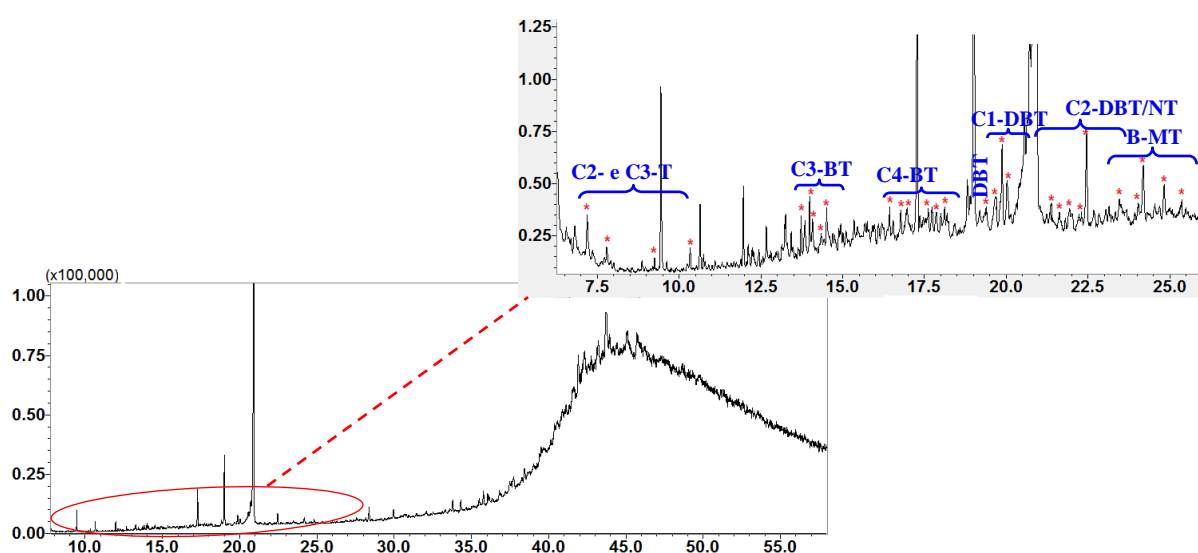
**Figura 42.** Representação da superfície do material que contém grupos mercaptopropila ligado à sílica gel e paládio ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG).

A partir da caracterização da fase  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -MPSG foi possível comprovar que o paládio foi ligado covalentemente a sílica gel e que a reação foi bem sucedida. No trabalho de Japes e colaboradores<sup>22</sup> foi reportado o emprego de uma fase também com mercaptopropila, em quantidade superior (20 mL para 6 g de sílica) do que foi

adicionado neste trabalho (9 ml para 60 g de sílica). O processo de lavagem foi realizado apenas com tolueno e metanol e a secagem da fase foi realizada a 50 °C. A temperatura de evaporação da água é 100 °C, logo, a 50 °C a fase ainda retém água. Tendo como base os resultados deste trabalho, relativamente à quantidade de grupamentos mercaptopropila ligados na sílica, pode-se afirmar que no trabalho de Japes<sup>22</sup> foi empregada uma quantidade de mercaptopropila superior à necessária.

#### 4.2.7 Análise de compostos orgânicos sulfurados utilizando diferentes métodos de fracionamento que empregam a cromatografia por troca de ligante – uso de paládio quimicamente ligado à superfície da sílica gel

Este procedimento foi designado por B3 e nele se empregou a FE Pd<sup>II</sup>-MPSG, na qual o paládio se encontra quimicamente ligado à sílica gel. Os solventes usados foram os mesmos do fracionamento 2. A análise da fração PASH obtida resultou na identificação de 32 compostos para o GOP, conforme **Tabela XXI**. O cromatograma da amostra no modo varredura pode ser visto na **Figura 43**.



**Figura 43.** Cromatogramas obtidos por GC/qMS no modo varredura dos extratos CH/DCM na proporção 7:3 (v/v), contendo 1% de isopropanol, obtidos após fracionamento do GOP em coluna de Pd<sup>II</sup>-MPSG. Condições cromatográficas apresentadas no **item 3.5.1**. T: tiofenos, BT: benzotiofenos, DBT: dibenzotiofenos, NT: naftotiofenos, B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno.

**Tabela XXI.** Número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados encontrados na fração PASH proveniente do procedimento B3 para a amostra de GOP empregando GC/qMS no modo varredura

Sub classe	Número compostos
propil tiofeno	3
dimetil-tiofeno	1
trimetil-benzotiofeno	5
tetrametil-benzotiofeno	2
etil-dimetil-benzotiofeno	4
dibenzotiofeno	1
metil-dibenzotiofeno	3
dimetil-dibenzotiofeno	5
bis-benzeno-metil-tio-eteno	5
dihidro-dimetil-benzonaftotiofeno	3

Constatou-se que foi tentativamente identificado um número maior de OSC, bem como um maior número de classes de OSC na fração PASH advinda do fracionamento B3 do GOP (**Tabela XXI** e **Figura 43**) do que o que havia sido verificado em todos os procedimentos de pré-fracionamento e fracionamento neste trabalho. Da mesma forma, estes resultados foram superiores ao que se encontra na literatura científica para matrizes semelhantes no que se refere a número e classes de OSC. O objetivo do trabalho de Japes e colaboradores <sup>22</sup> foi aplicar um fracionamento, (sem etapa prévia de pré-fracionamento) empregando a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG, porém, para identificar compostos sulfurados recalcitrantes em uma mistura de padrões, a exemplo, dos hexahidrodibenzotiofeno alquilados, sintetizado pela primeira vez pelo mesmo grupo.

Os autores, ao relatarem a aplicação do método a uma amostra de óleo cru, dizem não ser possível a análise dos PASH por GC, mas sim por espectrometria de massas por ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier acoplada a Ionização por Eletrospray (do inglês, *electrospray ionization-Fourier transform ion*

*cyclotron resonance mass spectrometry* - ESI-FT-ICR MS). Os resultados obtidos levaram à identificação, por classe de benzotiofenos, dibenzotiofenos e benzonaftotiofenos na amostra real, entretanto não foi reportada uma avaliação completa da amostra, com identificação das subclasses de PASH, como visto neste trabalho. Além disso, no trabalho de Japes e colaboradores não foi empregada etapa de pré-fracionamento, a qual foi utilizada neste trabalho. Esta diferença na abordagem analítica com relação ao trabalho de Japes pode resultar em uma amostra onde o efeito de matriz é menos pronunciado, o que possibilitaria um maior número de PASH separados e identificados. No trabalho de Moustafa e Andersson<sup>156</sup>, uma amostra de óleo volátil condensado (matriz muito semelhante à nafta) foi submetida à cromatografia em coluna aberta, usando alumina como FE (pré-fracionamento) e HPLC (fracionamento) seguida de análise por GC×GC/TOFMS e GC×GC-AED. Os PASH identificados foram BT e DBT alquilados.

Para a fração SPAC, também não foram identificados compostos característicos. Neste caso, supõe-se que os compostos ficaram retidos na fase e o agente descomplexante não foi eficiente o bastante para retirá-los. De acordo com o que já havia sido comentado, provavelmente outros agentes complexantes mais eficientes ou o uso de outros metais como ligantes na FE seriam modificações experimentais que poderiam aumentar a eficiência da recuperação destes analitos.

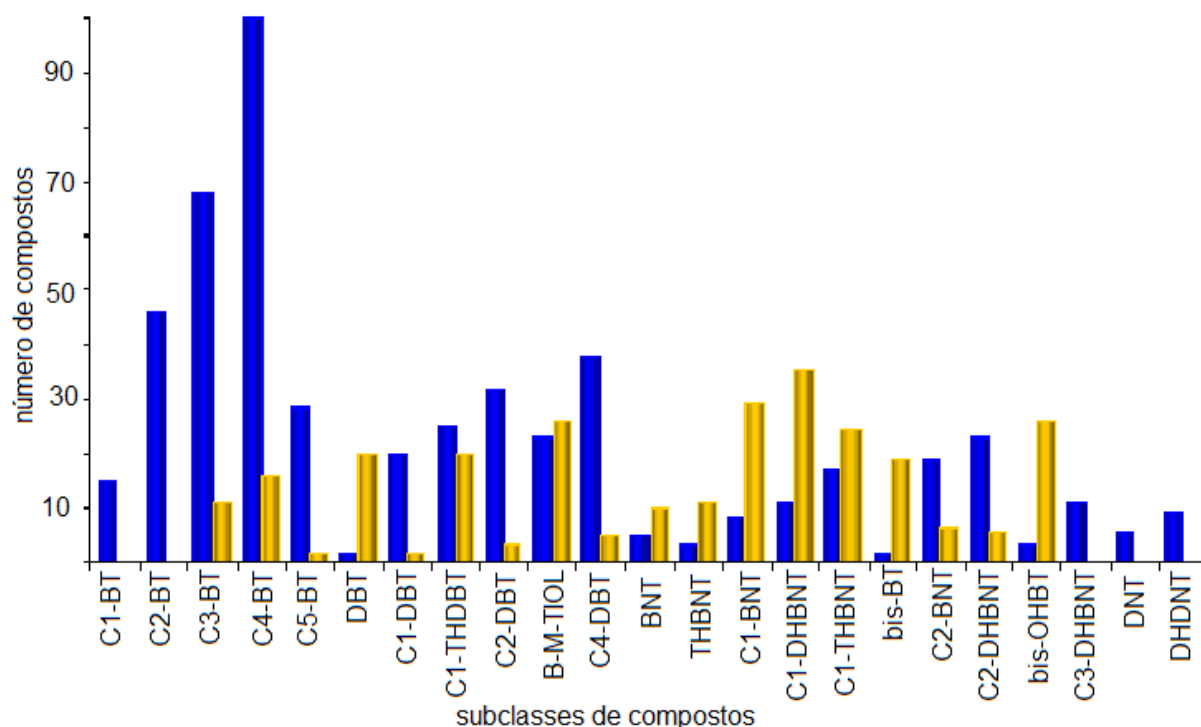
No estudo das classes químicas de compostos sulfurados presentes no gasóleo pesado por 1D-GC/qMS não foi possível realizar uma análise mais detalhada destes compostos, dada a complexidade da matriz e coeluições decorrentes destas e dos próprios analitos. Este estudo mais detalhado de frações do GOP foi realizado por GC×GC/TOFMS e está descrito no próximo item.

#### **4.2.8 Análise de compostos orgânicos sulfurados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectroscopia de massa por tempo de voo para o gasóleo pesado após fracionamento de acordo com o procedimento B3**

Por muitos anos, a fase Pd<sup>II</sup>-SG foi a mais utilizada em estudos de determinação de OSC, mas, atualmente, esta fase vem sendo substituída por outras

como a Pd-ACDA (Pd quimicamente ligado à 2-amino-1-ciclopenteno-1-ácido ditiocarboxílico) e a Pd<sup>II</sup>-MPSG. Porém, estudos comparativos dos resultados obtidos através do emprego da primeira (fase convencional) e as atuais, não foram realizados até o momento. Neste trabalho fez-se, inicialmente, uma comparação entre as amostras provenientes do procedimento B2 e B3.

A análise da fração PASH proveniente do fracionamento que utilizou o paládio fisicamente adsorvido na superfície da sílica gel (procedimento B2) resultou na detecção de trezentos e nove compostos na fração PASH. A fração PASH proveniente do procedimento do paládio ligado quimicamente à sílica gel (procedimento B3) resultou na identificação de 412 compostos. Na **Figura 44** é possível observar uma comparação entre as subclasses de compostos presentes nas frações de ambos os procedimentos. Em azul, a fração proveniente do procedimento que empregou a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG e em amarelo aquela do procedimento que utilizou Pd<sup>II</sup>SG. No geral, um maior número de compostos foi identificado quando do uso da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG, sendo que C1-BT, C2-BT, DNT e DHNT foram identificados apenas a partir deste fracionamento.



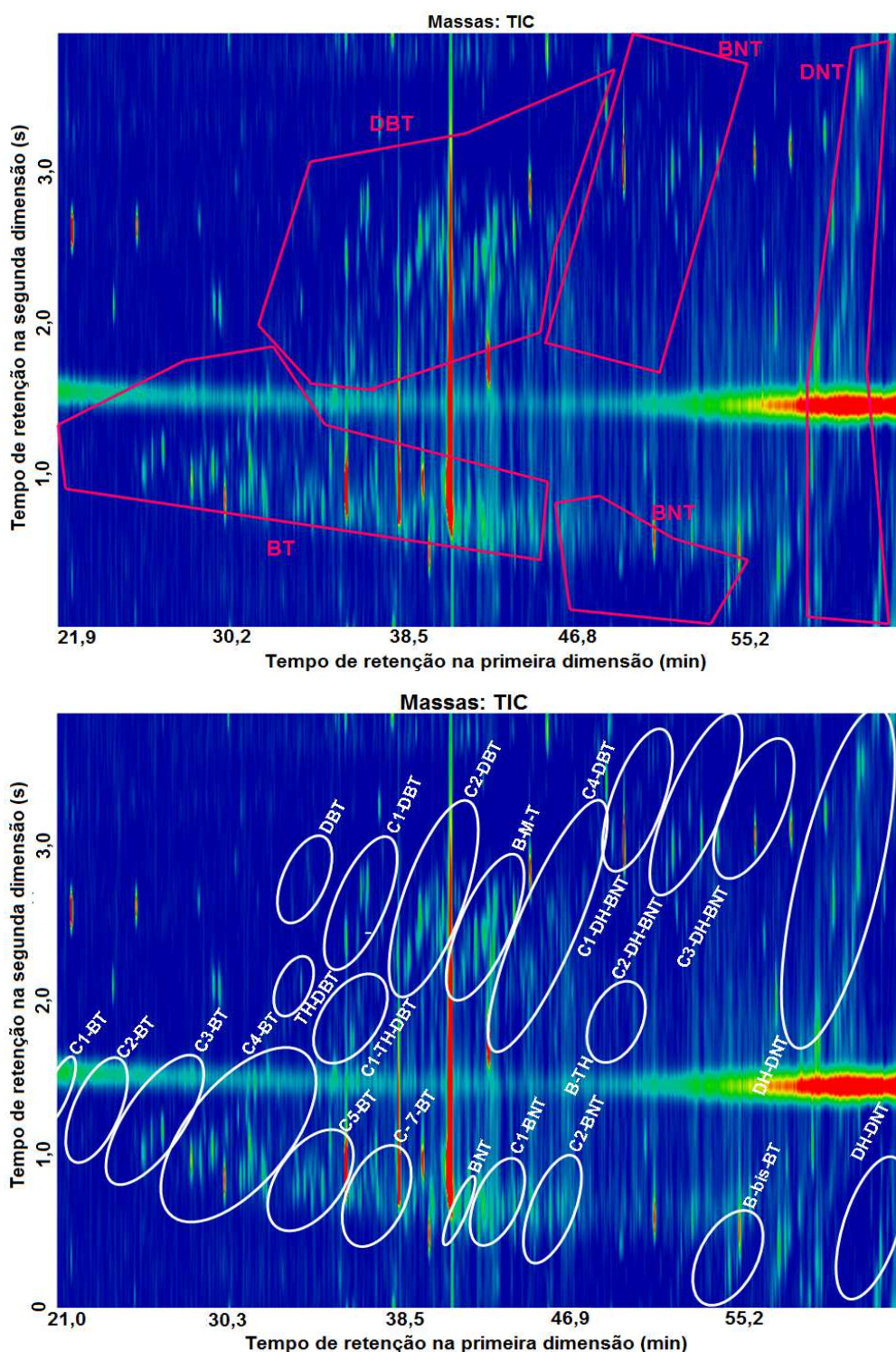
**Figura 44.** Comparação entre os procedimentos de fracionamento B2 e B3. Em azul compostos obtidos através do fracionamento com Pd<sup>II</sup>-MPSG e em amarelo compostos da fração proveniente do fracionamento com Pd<sup>II</sup>SG.



Da mesma forma que na 1D-GC/qMS, o emprego da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG resultou em um número maior de OSC na fração PASH por GC×GC/TOFMS. Não foram detectados compostos orgânicos sulfurados na fração referente aos SPAC em nenhum dos dois procedimentos (B2 e B3).

A **Figura 45a** corresponde ao diagrama de corrente iônica total dos PASH provenientes do fracionamento empregando a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG, evidenciando-se as regiões de OSC agrupadas por classes químicas (BT, DBT, BNT e DNT).

Na **Figura 45b**, é apresentada a individualização dos compostos de cada classe. Comparando-se estes resultados com os obtidos na análise por 1D-GC/qMS, verificou-se que o número de compostos presentes no diagrama de cores foi muito superior ao encontrado na cromatografia monodimensional. Além disso, só foi possível identificar a classe de compostos DNT através de GC×GC. Na matriz GOP observou-se a presença de caudas na <sup>2</sup>D para os picos cromatográficos correspondentes aos OSC, o que pode ser atribuído ao caráter polar destes compostos e conseqüente interação dos mesmos com a FE. Fenômeno semelhante foi verificado em artigos já publicados, relacionados a análise de OSC em matrizes de origem petroquímicas.



**Figura 45.** Diagrama de cores no modo corrente iônica total (TIC) para a fração PASH do GOP obtida pelo fracionamento que empregou a fase Pd<sup>II</sup>MPSG (B3) Regiões circuladas em (A) representam as diferentes classes de OSC identificadas. (B) indicação das sub-classes de compostos apresentadas em (A). BT: benzotiofenos, DBT: dibenzotiofenos, BNT: benzonaftotiofenos, DNT: dinaftotiofenos, TH: tetrahydro, DH: dihydro, CX: onde X é o número de carbonos ligados ao compostos sulfurado. B-M-T: bis benzeno-metil-tio-eteno.

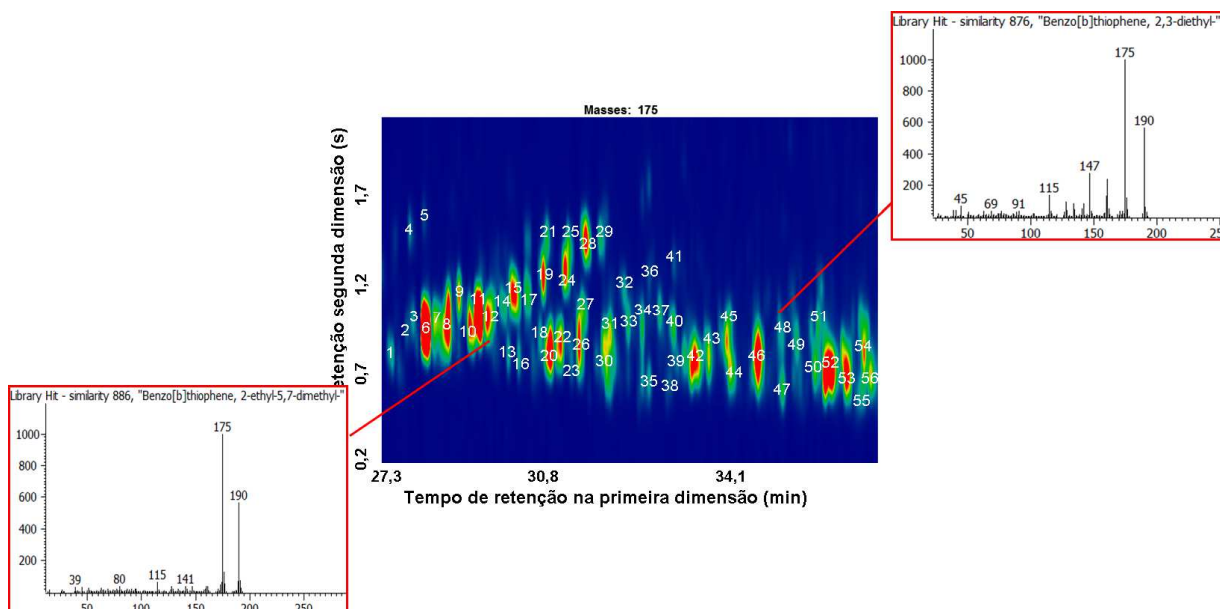
Hua e colaboradores <sup>18</sup> conseguiram identificar tentativamente um total de 3620 picos de OSC utilizando GC×GC/SCD em petróleo bruto. Os autores descrevem a separação destes 3620 picos por classes de compostos: 1722 de tióis/tioéteres, dissulfetos e tiofenos de um anel, 953 de benzotiofenos (BT), 704 de dibenzotiofenos (DBT) e 241 de benzonaftotiofenos (BNT). Entretanto, não reportaram quais componentes de cada subclasse foram separados e sua identidade, o que é de extrema importância para a indústria petroquímica, visto que é preciso descobrir quais compostos sulfurados são resistentes aos processos usuais de dessulfurização e quais não são. Esta informação também tem implicações sobre a saúde humana, já que a presença de OSC gera SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, que são liberados para a atmosfera.

Mahé e colaboradores <sup>180</sup>, reportaram recentemente o fracionamento por HPLC (fase Pd-ACDA) de uma amostra de gásóleo de vácuo e análise das frações por GC×GC/TOFMS. O enfoque deste trabalho foi o emprego de vários conjuntos de colunas, tendo sido escolhido um conjunto inverso, com uma coluna de líquido cristalino como o que resultou em melhores resultados. Os autores identificaram várias classes de compostos sulfurados, porém, não detalharam a separação de compostos individuais e de isômeros.

Na seqüência deste texto, são investigados alguns componentes de cada subclasse de OSC tentativamente identificados por suas posições no diagrama de cores e também por seus espectros de massas. Cabe ressaltar a importância deste detalhamento do estudo dos OSC, pois vários destes compostos, principalmente os benzotiofenos e dibenzotiofenos alquilados são as classes de compostos sulfurados mais resistentes ao processo de dessulfurização. A identificação destes compostos recalcitrantes auxilia no desenvolvimento de processos de dessulfurização mais eficientes, de forma que seja possível minimizar o conteúdo de enxofre orgânico em matrizes de petróleo, dadas as conseqüências ambientais e econômicas da presença destes compostos.

Entre os BT, a subclasse com maior número de OSC foi C4-BT. Sabe-se que existem 174 isômeros possíveis para esta subclasse, conforme já discutido para o alcatrão e betume de carvão. Foram tentativamente identificados 56 isômeros no GOP e os picos cromatográficos correspondentes aos mesmos estão na **Figura 46**.

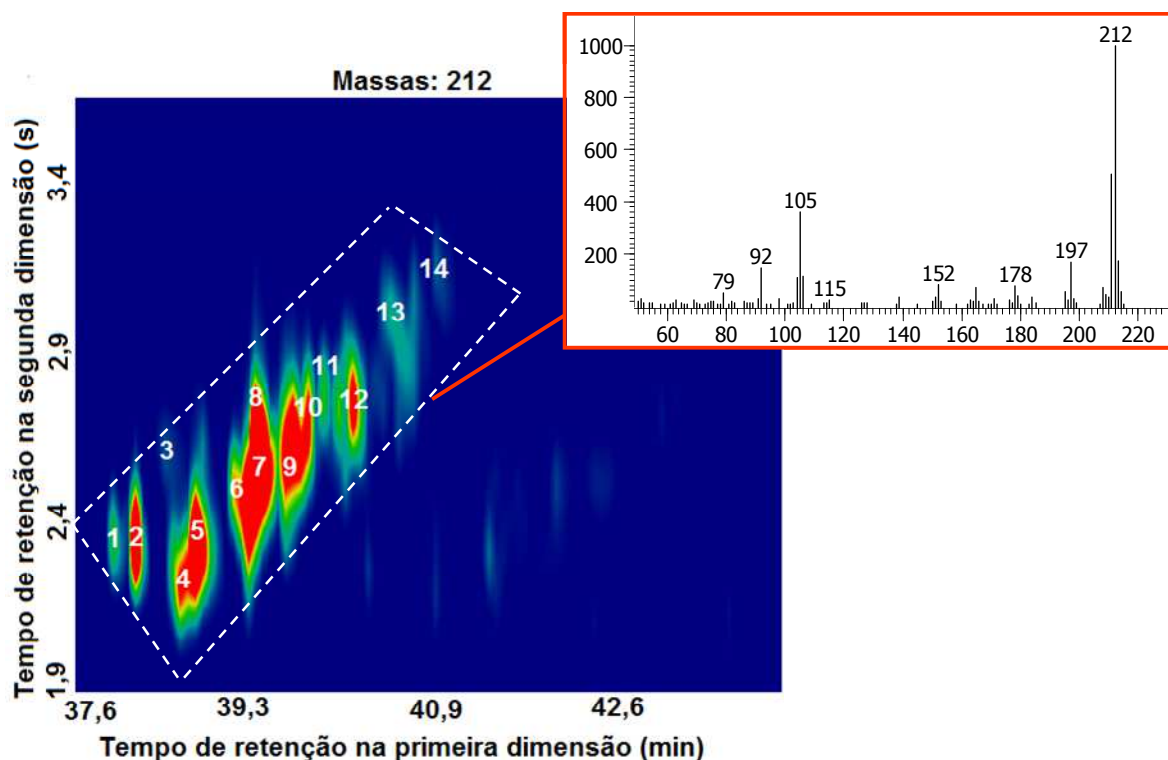
A identificação tentativa destes compostos foi realizada com base nos espectros de massas característicos dos dietil-BT e os dimetil-etil-BT.



**Figura 46.** Diagrama de cores para o íon  $m/z$  175, mostrando a região onde eluem os benzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-BT).

Dentre os DBT, compostos da subclasse dos C2-DBT são os mais conhecidos como recalcitrantes, especialmente aqueles cujo anel encontra-se substituído nas posições 4- ou 6- separadamente ou ambas (4,6-DBT). A presença de substituintes alquila no DBT nas posições próximas ao átomo de enxofre, gera um impedimento estérico que protege a quebra da ligação C-S impedindo a sua eliminação<sup>196,230</sup>.

O íon característico desta subclasse de compostos é o  $m/z$  212 e são possíveis 20 isômeros, sendo 16 deles dimetil-dibenzotiofenos (DiMe-DBT) e 4 isômeros etil dibenzotiofenos (Et-DBT). Pode-se diferenciar os Di-DBT dos Et-DBT pelo espectro de massas, com base no segundo íon mais abundante, 211 e 105 para o DiMe-DBT e 197 para o Et-DBT (os espectros de massas foram mostrados na **Figura 28**, para o carvão). No GOP foram identificados 14 isômeros (numerados na **Figura 47**), todos com fragmentação característica de DiMe-DBT. A identificação do isômero 4,6-DBT, conhecido por sua recalcitrância, não foi possível, já que não há diferenciação no espectro de massas entre dos isômeros DiMe-DBT e não havia padrão disponível do analito para efetivar-se uma análise de co-injeção.



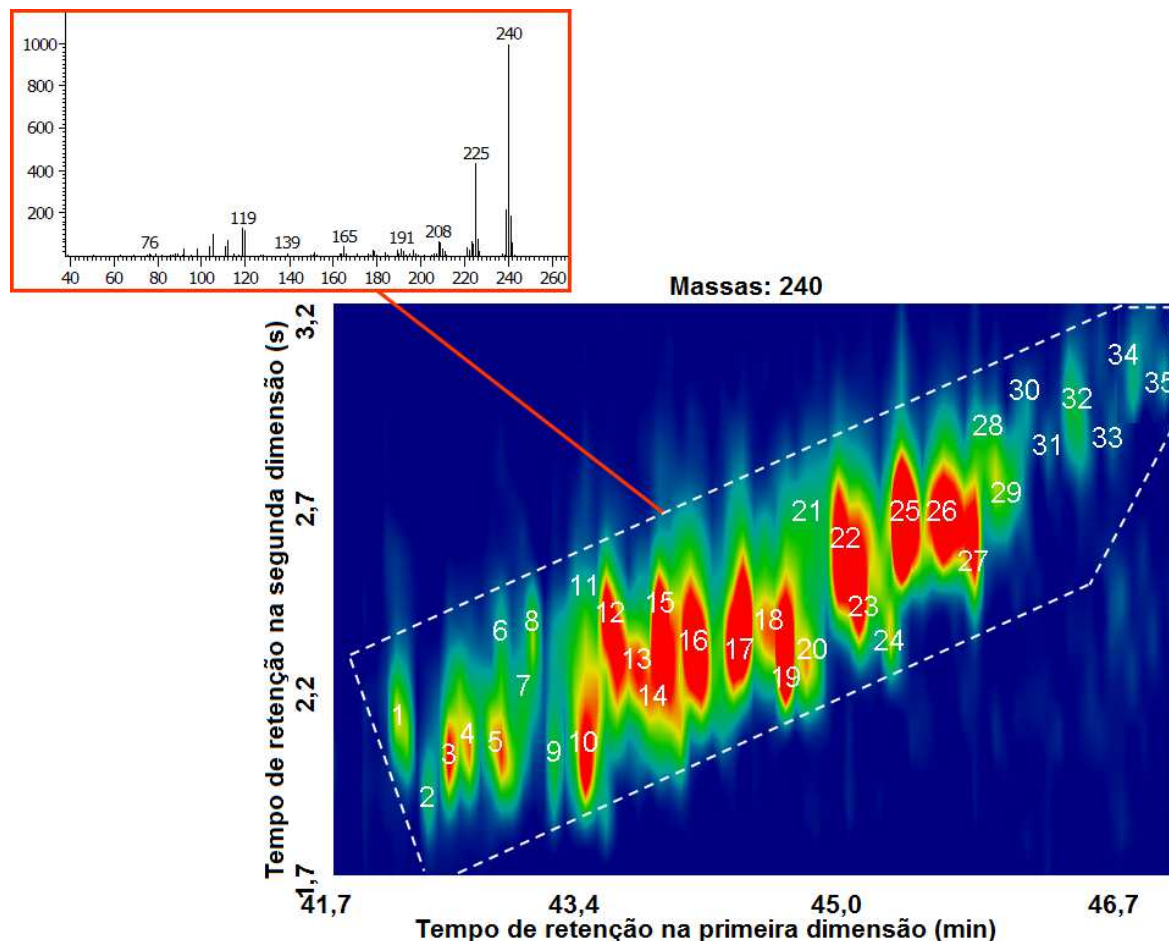
**Figura 47.** Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o íon 212, mostrando a região de eluição dos dimetil-dibenzotiofenos (Di-DBT) (a) e o espectro de massas de um dos picos cromatográficos dos Di-DBT (b).

Outra subclasse de compostos que vem recebendo atenção é a dos C4-DBT. Schade e Andersson<sup>163</sup> demonstraram pela primeira vez, através de um estudo quantitativo em amostras de diesel, que os C4-DBT estavam presentes em concentração superior aos já conhecidos refratários C2-DBT. Moustafa e Andersson<sup>156</sup> também destacaram a presença destes compostos em óleos voláteis condensados e a necessidade de estudos de especificação.

Foram identificados 35 compostos referentes aos C4-DBT, para os quais são possíveis 210 isômeros. O íon característico para esta classe de compostos é o  $m/z$  240. Na **Figura 48** os C4-DBT estão numerados e um espectro de massas característico destes compostos está apresentado na parte superior do cromatograma. Não é possível diferenciar a forma pela qual os grupos alquila estão ligados ao DBT, já que não há espectros diferentes na biblioteca NIST. Ainda, a



disponibilidade de compostos padrões de C4-DBT é limitada e estes não tem sido estudados extensivamente até o momento <sup>196</sup>.



**Figura 48.** Diagrama de cores GCxGC/TOFMS para o íon 240, mostrando a região de eluição dos dibenzotiofenos ligados a quatro carbonos (C4-DBT) (a) e a fragmentação característica de um C4-DBT (b).

Com relação às subclasses de OSC, que contém os compostos mais conhecidos por serem refratários ao processo de dessulfurização, verificou-se, em especial, a presença dos C2-DBT e C4-DBT em GOP. A GCxGC/TOFMS proporcionou um avanço no que se refere à identificação de um maior número de compostos destas classes relativamente à 1D-GC/qMS. Através da técnica monodimensional, apenas cinco C2-DBT foram tentativamente identificados, sendo que a presença dos C4-DBT não foi verificada.

Algumas observações gerais sobre a ordem de eluição dos BT e DBT alquilados podem ser feitas: (i) a ordem de eluição na  $^1D$  aumenta à medida que o número de substituintes alquila da vizinhança do átomo de enxofre também aumenta;<sup>196</sup> (ii) a ordem de eluição dos compostos na  $^1D$  está de acordo com o que já foi reportado na literatura sobre a identificação de OSC em frações pesadas de petróleo por 1D-GC, com tipos similares fases estacionárias<sup>7,27,237</sup>.

#### 4.2.9 Comparação do pré-fracionamento em coluna de alumina e o fracionamento empregando a fase quimicamente ligada

Ambos os fracionamentos utilizando a cromatografia por troca de ligante (B2 e B3) foram mais eficientes no número de compostos do que o fracionamento que empregou apenas a coluna de alumina (item 4.3.2). Uma comparação entre o fracionamento empregando apenas coluna de alumina e o fracionamento B3 está na **Tabela XXII**. Provavelmente, muitos PASH coeluíram com outros compostos aromáticos no fracionamento utilizando a coluna de alumina e a GC×GC não foi eficiente ao ponto de separar todos os compostos.

Por outro lado, SPAC foram identificados apenas no fracionamento em coluna de alumina, o que sugere que a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG retém irreversivelmente estes compostos, conforme já discutido e relatado na literatura<sup>13</sup>.

**Tabela XXII.** Comparação entre o número de OSC obtidos pelo fracionamento B3 (empregando a fase Pd<sup>II</sup>-MPSG) e aquele obtido através de pré-fracionamento com alumina para os PASH.

compostos	GOP pré-fracionamento	GOP fracionado Pd <sup>II</sup> -MPSG
C0-benzotiofeno	1	-
C1-benzotiofeno	1	6
C2-benzotiofeno	1	15
C3-benzotiofeno	9	29
C4-benzotiofeno	18	56
C5-benzotiofeno	2	23
Ciclohepta hexahidrobenzotiofeno	-	26

continuação da Tabela XXII

<b>compostos</b>	<b>GOP pré-fracionamento</b>	<b>GOP fracionamento Pd<sup>II</sup>MPSG</b>
fenil etil tiofeno	-	6
tetrahidro dibenzotiofeno	-	5
C1- tetrahidro dibenzotiofeno	-	8
C0-dibenzotiofeno	1	1
C0-naftotiofeno	2	3
C1-dibenzotiofeno	4	4
C2-dibenzotiofeno	14	18
C2-naftotiofeno	-	19
C4-dibenzotiofeno	15	37
C0-dihidro dibenzotiofeno	1	-
C1- dihidro dibenzotiofeno	3	-
C0-tioxanteno	1	1
benzonaftotiofeno	3	4
tetrahidro benzonaftotiofeno	-	6
C1-dihidro benzonaftotiofeno	5	9
C1-tetrahidro benzonaftotiofeno	2	9
C1-benzonaftotiofeno	4	10
C2-dihidro benzonaftotiofeno	3	22
C3-dihidro benzonaftotiofeno	-	6
C2-benzonaftotiofeno	5	26
bis-benzonaftotiofeno	-	3
C0-dinaftotiofeno	6	3
dihidro dinaftotiofeno	5	13
Bis-benzeno-metil-tio-eteno	17	30
C2-ditieno tiofeno	-	2
bis benzo benzotiofeno	-	6
octa Benzo bis benzotiofeno	-	3
difenil - benzotiofeno	-	3
metil-fenilmetil*	1	-
C1-undecanotiol*	1	-
difenil-propenotiol*	2	-
trimetil-benzeno, tiobenzoil*	2	-



continuação da Tabela XXII

compostos	GOP pré-fracionamento	GOP fracionamento Pd <sup>II</sup> -MPSG
bis(metilsulfanil)bifenil*	1	-
feniltio-naftaleno*	1	-
tri-butilbenzenotiol*	2	-
bis(metilsulfanil)bifenil*	1	-
feniltio-trifenilciclopropeno*	2	-
<b>Total</b>	<b>136</b>	<b>412</b>

Os dados apresentados na **Tabela XXII** mostram que existe a necessidade de emprego de uma etapa de fracionamento para o GOP, já que muitos compostos não foram identificados quando se empregou apenas o pré-fracionamento em coluna de alumina. Entretanto, quando o objetivo for apenas detectar quais são as classes de OSC da amostra, o pré-fracionamento é eficiente, deixando-se o fracionamento com a cromatografia por troca de ligante para estudos que exijam maior detalhamento.

## **CONCLUSÕES**

---

## **5 CONCLUSÕES**

Este é o primeiro trabalho que apresenta um estudo detalhado dos compostos orgânicos sulfurados das matrizes alcatrão, betume de carvão e gasóleo pesado, empregando-se 1D-GC/qMS e GCxGC/TOFMS. Verificou-se um grande avanço analítico quando estas matrizes foram estudadas por GCxGC/TOFMS ao invés de 1D-GC/qMS (nos modos varredura, SIM ou com o recurso da EIM). A GCxGC/TOFMS tornou patente coeluições entre OSC e entre estes e interferentes da matriz em 1D-GC/qMS, o que demonstra a possibilidade de falsos positivos nas análises de 1D-GC/qMS e de sobrevaloração de OSC em análises quantitativas de matrizes complexas. Para empresas que produzem, refinam e comercializam combustíveis e matrizes correlatas, um resultado analítico baseado em 1D-GC/qMS, que indique um valor de OSC acima do que realmente existe e que extrapole os limites recomendáveis pela lei, pode levar a prejuízos desnecessários. Para os órgãos fiscalizadores e para a população em geral, a sobrevaloração da concentração de OSC em derivados de petróleo leva a uma preocupação desnecessária com um valor fictício.

Este trabalho demonstra claramente a necessidade do uso de GCxGC/TOFMS para a investigação e controle de OSC em matrizes complexas derivadas de petróleo e carvão, tanto na pesquisa, como nas análises de rotina, com o fim de obter-se resultados mais confiáveis do que os fornecidos por 1D-GC/qMS. Cabe ressaltar que, para as matrizes investigadas, as características de grande capacidade de pico, seletividade, sensibilidade, estruturação cromatográfica, rapidez, pureza e deconvolução espectral possibilitaram a separação e identificação tentativa de um número muito maior de OSC do que o que já havia sido reportado anteriormente, tanto por 1D-GC/qMS, como GCxGC/TOFMS quando aplicada a matrizes semelhantes descritas na literatura científica.

A separação e identificação tentativa de OSC reconhecidamente recalcitrantes em alcatrão, betume e GOP (C2-DBT e C4-DBT) através da GCxGC/TOFMS, fornece subsídios para o desenvolvimento de novos processos de dessulfurização de combustíveis ou para o aprimoramento de processos já em uso,

minimizando os danos ambientais, os danos à saúde e também os econômicos, causados pelos compostos sulfurados. Este avanço pode levar também ao desenvolvimento de técnicas analíticas direcionadas para matrizes específicas para o controle da qualidade de derivados de petróleo e carvão, no que tange aos OSC.

O emprego da GCxGC/TOFMS para análise de OSC em alcatrão e betume propicia a supressão da etapa de fracionamento, o que implica em economia de tempo de análise, solventes e também na minimização da possibilidade de contaminação da amostra e perda de analitos durante o processo analítico. A identificação de OSC na análise de GOP com pré-fracionamento, empregando-se a técnica bidimensional, apesar de não consistir em uma solução analítica para este tipo de matriz, pode ser aplicada para fins de caracterização geral da amostra, com vistas ao conhecimento das classes de PASH presentes.

O emprego da fase Pd<sup>II</sup>-MPSG para o isolamento dos OSC do GOP apresentou melhores resultados do que a fase Pd<sup>II</sup>-SG ou do pré-fracionamento em coluna de alumina e também de trabalhos da literatura, pois resultou em um maior número de compostos e de classes de OSC. O desempenho superior desta fase abre a perspectiva de uso da mesma em procedimentos de rotina para análise de OSC e também para o seu uso na pesquisa com matrizes que contêm compostos sulfurados.

Dois outros benefícios ambientais podem ser listados como fruto deste trabalho: uso de DCM ao invés de benzeno no fracionamento empregando a fase Pd<sup>II</sup>-SG de GOP e uso do DCM ao invés da piridina na extração sólido líquido a baixa temperatura. Tanto benzeno como piridina são solventes comumente utilizados nas técnicas convencionais de extração e fracionamento, mas são totalmente indesejáveis sob o ponto de vista da saúde humana e do meio ambiente.

## ***SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS***

---

---

## **6 TRABALHOS FUTUROS**

- Uso de outras fases estacionárias para separação de OSC em GCxGC/TOFMS, especialmente as colunas de líquidos iônicos.
- Emprego de outras fases estacionárias que contêm outros metais ligados à sílica gel, como por exemplo, prata e mercúrio.
- Uso de novos agentes descomplexantes nos processos de fracionamento de amostras petroquímicas, quando da utilização de fases estacionárias que contêm paládio quimicamente ligado as mesmas.
- Utilização de 1D-GC-SCD e GCxGC-SCD para análise seletiva de OSC.
- Quantificação de OSC mais importantes (recalcitrantes ou com outras características relevantes) através de 1D-GC e GCxGC, tanto com detector seletivo, como com detector de espectrometria de massas.
- Verificar a possibilidade de reutilização da FE Pd<sup>II</sup>-MPSG no fracionamento de amostras petroquímicas.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

---

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*; CRC Press/Taylor & Francis: New York, 2006.
2. Silva, J.O. d. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
3. Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A. *Biotech Adv.* **2007**, *25*, 570-596.
4. Rocha, J.C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. *Introdução a química ambiental*: Bookman: Porto Alegre, 2004.
5. Borah, D. *Fuel Process Technol* **2005**, *86*, 509-522.
6. Panda, S.K.; Andersson, J.T.; Schrader, W. *Angew Chem Int Edit.* **2009**, *48*, 1788-1791.
7. Mössner, S.G.; Wise, S. A. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 58-69.
8. Jacob, J. In *Sulfur analogues of polycyclic aromatic hydrocarbons (thiaarenes)*; University Press: Cambridge, 1990.
9. Bataille, F.; Lemberon, J.L.; Michaud, P.; Perot, G.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; Schulz, E.; Breyse, M.; Kasztelan, S. *J. Cat.* **2000**, *191*, 409-422.
10. Charrie-Duhaut, A.S., C.; Adam, P.; Manuelli, P.; Scherrer, P.; Albrecht, P. *Angew Chem Int Ed* **2003**, *42*, 4646-4649.
11. Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A.R.; Rodríguez, A.; Boltes, K.; Leton, P.; García-Calvo, E. *Talanta* **2007**, *73*, 103-114.
12. Czaplicki, A.; Smolka, W. *Fuel Process Technol* **1998**, *55*, 1-11.
13. Andersson, J.T.; Bobinger, S. In *Environmental analysis: handbook of analytical separations*; Elsevier: Amsterdam, 2001; Vol. 3; pp 75-96.
14. Andersson, J. T. *Int J Environ Anal Chem* **1992**, *48*, 1 - 15.
15. Bobinger, S.; Andersson, J.T. *Chemosphere* **1998**, *36*, 2569-2579.
16. Hegazi, A.H.; Andersson, J.T. In *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*; Wang, Z.; Stout, S.A. (Eds); Elsevier: Amsterdam, 2007; p. 147-168.
17. Andersson, J.T.; Hegazi, A.H.; Roberz, B. *Anal Bioanal Chem* **2006**, *386*, 891-905.
18. Hua, R.X.; Wang, J.H.; Kong, H.W.; Liu, J.; Lu, X.; Xu, G.W. *J Sep Sci* **2004**, *27*, 691-698.
19. Mössner, S.G. Alda, M.J.L. de; Sander, L.C.; Lee, M.L.; Wise, S.A. *J Chromatogr. A* **1999**, *841*, 207-228.



20. Schmid, E.; Bachlechner, G.; Varmuza, K.; Klus, H. *Fresen. J. Anal Chem* **1985**, 322, 213-219.
21. Wobst, M.; Wichmann, H.; Bahadir, M. *Chemosphere* **1999**, 38, 1685-1691.
22. Japes, A.; Penassa, M.; Andersson, J.T. *Energ. Fuel* **2009**, 23, 2143-2148.
23. EPA, *National Ambient Air Quality Standards for Sulfur Oxides (Sulfur Dioxide)*, 2001. vol. 66; p 1665-1668.
24. ANP; *Resolução ANP n°42*, 16 de dezembro de 2009.
25. ANP *Resolução ANP n°38*, 9 de dezembro de 2009.
26. Bannwart, A.C.; Trevisan, O.V. *CEPETRO Online* **2006**, 6, 1-4.
27. Hegazi, A.H.; Andersson, J.T. *Energ. Fuel* **2007**, 21, 3375-3384.
28. Radke, M.; Willsch, H. *Geochim. Cosmochim Acta* **1994**, 58, 5223-5244.
29. Chakhmakhchev, A.; Suzuki, M.; Takayama, K. *Org. Geochem.* **1997**, 26, 483-490.
30. Andersson; J.T.; Hegazi, A. H. R., B. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 386, 891-905.
31. Payzant, J.D.; Mojelsky, T.W.; Strausz, O.P. *Energ. Fuel.* **1989**, 3, 449-454.
32. Bressler, D.C.; Fedorak, P.M. *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, 67, 5084-5093.
33. Kropp, K.G.; Andersson, J.T.; Fedorak, P.M. *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, 63, 3032-3042.
34. Traulsen, F.; Andersson, J.T.; Ehrhardt, M.G. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 392, 19-28.
35. McCarry, B.E.; Allan, L.M.; Legzdins, A.E.; Lundrigan, J.A.; Marvin, C.H.; Bryant, D.W. *Polycycl. Aromat. Comp.* **1996**, 11, 75 - 82.
36. Nishioka, M.; Campbell, R.M.; West, W.R.; Smith, P.A.; Booth, G.M.; Lee, M.L.; Kudo, H.; Castle, R.N. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1868-1871.
37. Nishioka, M.; Smith, P.A.; Booth, G.M.; Lee, M.L.; Kudo, H.; Muchiri, D.R.; Castle, R.N.; Klemm, L.H. *Fuel* **1986**, 65, 711-714.
38. Burchill, P.; Herod, A.; Pritchard, E. *J. Chromatogr. A* **1982**, 242, 65-76.
39. Czogalla, C.D.; Boberg, F. *Sulfur reports* **1983**, 3, 121 - 161.
40. Schmidt, M.; Siebert, W.; Bagnall, K.W. *The chemistry of sulphur, selenium, tellurium and polonium*; Oxford: New York, 1973.
41. Gryglewicz, G.; Rutkowski, P.; Yperman, J.; *Fuel Process. Tech.* **2002**, 77-78, 167-172.
42. Gryglewicz, G.; Rutkowski, P. *Energ. Fuel.* **2001**, 15, 8-13.

43. Nishioka, M. *Energ. Fuel* **1988**, *2*, 214-219.
44. Chu, X.; Li, W.; Li, B.; Chen, H. *Fuel* **2008**, *87*, 211-215.
45. Baruah, B.P.; Khare, P. *Energ. Fuel*. **2007**, *21*, 3346-3352.
46. Liu, F.; Li, W.; Chen, H.; Li, B. *Fuel* **2007**, *86*, 360-366.
47. Winkler, K.J.; Karow, W.; Rademacher, P. *J. Ana. Appl. Pyrol.* **2002**, *62*, 23-141.
48. Gorbaty, M.L.; Kelemen, S.R. *Fuel Process. Tech.* **2001**, *71*, 71-78.
49. International Energy Outlook, 2010; [www.eia.gov/oiaf/ieo/index.htm](http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.htm), acessada em: 07/01/2011.
50. Borah, D.; Baruah, M.K.; Haque, I. *Fuel* **2001**, *80*, 1475-1488.
51. Schneider, N. *Comunicação oral* Figueira, Paraná, 2009.
52. Schlosberg, R.H. *Chemistry of coal conversion*; Plenum Press: New York, 1985.
53. Speight, J.G. *The chemistry and technology of coal*; 2 ed.; M.Dekker: New York, 1994.
54. Plano Nacional de Energia - PNE 2030; [http://www.epe.gov.br/Estudos/Paginas/Plano%20Nacional%20de%20Energia%20%E2%80%93%20PNE/Estudos\\_12.aspx?CategorialD=346](http://www.epe.gov.br/Estudos/Paginas/Plano%20Nacional%20de%20Energia%20%E2%80%93%20PNE/Estudos_12.aspx?CategorialD=346), acesso em: 10/01/11.
55. Warnes, A.R. *Coal tar distillation and working up of tar products*; Crastre Press: New York, 2008.
56. ASTM D 388 -*Standard Classification of Coals by Rank*, 1995.
57. Van Krevelen, D.W. *Fuel* **1965**, *44*, 229-242.
58. Wen, C.Y.; Lee, E.S.; Dutta, S. *Coal Conversion Technology*; Addison-Wesley Pub Co: Michigan, 1979.
59. Broholm, M.M.; Broholm, K.; Arvin, E. *J. Contam. Hydrol.* **1999**, 201-226.
60. Bhole, M.R., *Tese de doutorado*, Virginia University, 2002.
61. Speight, J.G. *Handbook of Coal Analysis*. John Wiley and Sons: New Jersey, 2005.
62. Li, C.Z. *Advances in the science of victorian brown coal*. Elsevier: Amsterdam ; Oxford :, 2004.
63. Zong, Y.; Zong, Z.M.; Ding, M.J.; Zhou, L.; Huang, Y.G.; Zheng, Y.X.; Jin, X.; Maa, Y.M.; Wei, X.Y. *Fuel* **2009**, 469-474.
64. Taylor, G.H.; Teichmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C.F.K.; Littke, R.; Robert, P. *Organic Petrology. A New Handbook incorporating some revised parts of Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebrüder Borntraeger: Berlin, 1998.

65. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley- Interscience Publication: New York, 1995.
66. Schobert, H.H. *Coal, The Energy Source of the Past and Future*: American Chemical Society: Washington, 1987.
67. Larsen, J.W.; Shawver, S. *Energ. Fuel.* **1990**, *4*, 74-77.
68. Larsen, J.W.; Green, T.K.; Kovac, J. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4729-4735.
69. van Heek, K.H. *Fuel* **2000**, *79*, 1-26.
70. Luz, L.P. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.
71. Damsté, J.S.S.; White, C.M.; Green, J.B.; Leeuw, J.W. *Energ. Fuel.* **1999**, *13*, 728-738.
72. Olivella, M. A.; Gorchs, R.; de las Heras, F.X.C. *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 1727-1735.
73. Gorchs, R.; Olivella, M.A.; de las Heras, F.X.C. *Org. Geochem.* **2003**, *34*, 1627-1633.
74. White, C.M.; Douglas, L.J.; Perry, M.B.; Schmidt, C.E. *Energ. Fuel.* **1987**, *1*, 222-226.
75. Gryglewicz, G.; Rutkowski, P.; Yperman, P. *Energ. Fuel.* **2004**, *18*, 1595-1602.
76. Luque M.D.C.; Priego-Capote, F. *Analytical Applications of Ultrasound*; Elsevier: Amsterdam, 2006.
77. Skoog, D.W., Donald M.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R.; Grassi, Marco T.; Pasquini, C. *Fundamentals of Analytical chemistry*; 8 ed.: New York, 2004.
78. Korn, M.; Andrade, M.V.S.; Borges, S.S. In *Revista Analytica*, 2003; *3*, 34-39.
79. Xue, J.; Liu, G.; Niu, G.; Lin, C.; Qi, C.; Zheng, L.; Zhang, H. *Energ. Fuel.* **2007**, *21*, 881-890.
80. Afanasov, I.; Kepman, A.; Morozov, V.; Seleznev, A.; Avdeev, V. *J. Anal. Chem.* **2009**, *64*, 361-365.
81. Sato, Y.; Kamo, T.; Shiraishi, M. *Energ. Fuel.* **2002**, *16*, 388-396.
82. Matturro, M.G.; Liotta, R.; Reynolds, R.P. *Energ. Fuel.* **1990**, *4*, 346-351.
83. Cooke, N.E.; Fuller, O.M.; Gaikwad, R. *Fuel* **1989**, *68*, 1227-1233.
84. Klotzkin, M. P. *Fuel* **1988**, *67*, 104-108.
85. Miller, R.L.; Wasden, K.W. *Fuel Process. Tech.* **1984**, *9*, 117-124.
86. Kessler, T.; Friedel, R.A.; Sharley, A.G. *J. Appl. Chem.* **1970**, *20*, 245-251.
87. Zhao, J.; Zhang, Y.Y.; Wang, H.W.; Chen, K.W. *J. Fuel Chem. Technol.* **2002**, *30*, 234-238.

88. Zaidi, S.A.H. *Fuel Process. Tech.* **1997**, 53, 31-39.
89. Butala, S.J.M.; Medina, J.C.; Hulse, R.J.; Bartholomew, C.H.; Lee, M.L. *Fuel* **2000**, 79, 1657-1664.
90. Abad, F.C., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2006.
91. Yang, Y.H.T. *Environ. Pollut.* **2009**, 157, 2604-2609.
92. Benhabib, K.; Simonnot, M.O.; Sardin, M. *Environ. Sci. Tech.* **2006**, 40, 6038-6043.
93. Arditsoglou, A.; Terzi, E.; Kalaitzoglou, M.; Samara, C. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2003**, 10, 354-356.
94. Camel, V. *Analyst* **2001**, 126, 1182-1193.
95. Li, Y.; Michels, R.; Mansuy, S.; Fleck, S.; Faure, P. *Fuel* **2002**, 81, 247-255.
96. Abrha, Y.; Raghavan, D. *J. Hazard. Mater.* **2000**, 1-3, 147-157.
97. Bechtel, A.; Butuzova, L.; Turchanina, O.; Gratzner, R. *Fuel Process. Tech.* **2002**, 77-78, 45-52.
98. Pussente, I.C., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, 2008.
99. Anglin, C.; Mckinley, W.P. *J. Agr. Food Chem.* **1960**, 8, 186-189.
100. Juhler, R.K. *J. Chromatogr. A* **1997**, 786, 145-153.
101. Lentza-Rizos, C.; Avramides, E.J.; Cherasco, F.J. *Chromatogr. A* **2001**, 912, 135-142.
102. Goulart, S.M.; Queiroz, M.E.L.R.; Neves, A. A. Q., J.H. *Talanta* **2008**, 75, 1320-1323.
103. Vieira, H.P.; Neves, A.A.; Queiroz, M.E.L.R. *Quím. Nova*, **2007**; 30; 535-540.
104. Pinho, G.P.; Neves, A.N.; Queiroz, M.E.L.R.; Silvério, F.O. *Food Chem.* **2010**, 121, 251-256.
105. Bittencourt, L.M., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, 2008.
106. Dardengo, R.P., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, 2007.
107. Queiroz, M.E.L.R.; Neves, A.A.; Pinho, G.P.; Marthe, D. B. In: *48º Congresso Brasileiro de Química*: Rio de Janeiro, 2008.
108. Taylor, L.T. *Supercritical fluid extraction*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
109. Zougagh, M.; Valcárcel, M.; Rios, A. *Trends Anal. Chem.* **2004**, 23, 399-405.
110. Taylor, L. T. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 364-368.

111. Kolesnikova, S.M.; Kuznetsov, P.N. *Solid Fuel Chem.* **2008**, *42*, 21-23.
112. Markovic, S.; Markovic, Z.; Mccrindle, R.I.; Simonovic, B.R. *Chem. Paper.* **2007**, *61*, 46-50.
113. Jonker, M.T.O.; Hawthorne, S.B.; Koelmans, A. *Environ. Sci. Tech.* **2005**, *39*, 7889-7895.
114. Tavares, M.C.H.; Lanças, F.M. *J. High Resolut. Chrom.* **2000**, *23*, 515-518.
115. Assis, M.L.; Pinto, J.S.S.; Lanças, F.M. *J. Microcolumn Sep.* **2000**, *12*, 262-301.
116. Assis, M.L.; Lanças, F.M. *J. Microcolumn Sep.* **1999**, *11*, 501-512.
117. Vale, M.G.R.; Luz, L.P.; Martins, A.F.; Caramão, E.B.; Dariva, C.; Oliveira, J.V. *J. Microcolumn Sep.* **1998**, *10*, 259-263.
118. Dariva, C.; Oliveira, J.V.; Vale, M.G.R.; Caramão, E.B. *Fuel* **1997**, *76*, 585-591.
119. Sakaki, T.; Shibata, M.; Adachi, Y.; Hirose, H. *Fuel* **1994**, *73*, 515-520.
120. Rocha, S.R.P. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.
121. Wang, M.; Zhang, C.; Smith, J.M.; McCoy, B.J. *Energ. Fuel.* **1994**, *8*, 890-895.
122. Zhang, C.; Smith, J.M.; McCoy, B.J. In *ACS Symposium on Supercritical Fluids*; ACS, 1992; 363-379.
123. Lanças, F.M.; Martins, B.S.; Matta, M.H.R. *J. High Resol. Chrom.* **1990**, *13*, 838-839.
124. Stolarski, M.; Szczygiel, J. *Fuel* **1991**, *70*, 1421-1425.
125. Lanças, F.M.; Matta, M.H.R.; Hayasida, L.J.; Carrilho, E. *J. High Resol. Chrom.* **1991**, *14*, 633-635.
126. Shishido, M.; Mashiko, T.; Arai, K. *Fuel* **1991**, *70*, 545-549.
127. Kershaw, J.R.; Barras, G.; Jezko, J. *Fuel* **1980**, *59*, 413-418.
128. Wilhelm, A.; Hedden, K. *Fuel* **1986**, *65*, 1209-1215.
129. Towne, S.E. *Fuel* **1985**, *64*, 883-889.
130. Vasilakos, N.P.; Dobbs, J.M.; Parisi, A.S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1985**, *24*, 121-128.
131. Kershaw, J.R. *J. Supercritical Fluids* **1989**, *2*, 35-45.
132. Kershaw, J.R.; Overbeek, J.M. *Fuel* **1984**, *63*, 1174-1177.
133. Kershaw, J.R.; Jezko, J. *J. Sep. Sci. Tech.* **1982**, *17*, 151-166.

134. Maddocks, R.R.; Gibson, J.; Williams, D.F. *Coal Process. Tech.* **1979**, *75*, 49-55.
135. Makabe, M.; Hirano, Y.; Ouchi, K. *Fuel* **1978**, *57*, 289-292.
136. Gangoli, N.; Thodos, G. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1977**, *16*, 208-216.
137. Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, E.W.; Sutrisna, I.; Kabe, Y. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 2004; *150*; 81-100.
138. Caramão, E. B., *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1991.
139. Farias, R.F. *Introdução a Química do Petróleo*; Ciência Moderna: Rio de Janeiro, 2008.
140. HUNT, J. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed., 1996.
141. Speight, J.G. *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2002.
142. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*; 4 ed.: New York, 2007.
143. Blomberg, J.; Schoenmakers, P. J.; Brinkman, U. A. T. *Journal of Chromatography A* **2002**, *972*, 137-173.
144. Thomas, J.E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência: Rio de Janeiro, 2001.
145. ASTM 1298-99, *Annual Book of ASTM Standards*, 1999.
146. Engineers, S.O.P. In *Society of Petroleum Engineers*; Richardson, T.-U., 2011.
147. van Mispelaar, V.G.; Smilde, A.K.; Noord, O.E.; Blomberg, J.; Schoenmakers, P.J. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1096*, 156-164.
148. Ali, M.F.; Al-Malki, A.; Ahmed, S. *Fuel Process. Tech.* **2009**, *90*, 536-544.
149. Garcia-Anton, J.; Monzo, J.; Guinon, J.L. *Corrosion* **1995**, *51*, 558-566.
150. Hua, R.X.; LI, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.H.; Lu, X.; Kong, H.W.; Xu, G. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 101-109.
151. Shafi, R.; Hutchings, G.J. *Cat. Today* **2000**, *59*, 423-442.
152. Monticello, D.J. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2000**, *11*, 540-546.
153. Willey, C.; Iwao, M.; Castle, R.N.; Lee, M.L. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 400-407.
154. Panda, S.K.; Schrader, W.; Al-Hajji, A.; Andersson, J.T. *Energ. Fuel.* **2007**, *21*, 1071-1077.
155. Rusco, F.W.; Walls, W.D. *Technical Paper Series*, 2006; TP-06014; 1-31.
156. Moustafa, N. E.; Andersson, J.T. *Fuel Process. Tech.* **2011**, *92*, 547-555.
157. Andersson, J.T. *Fresen. J. Anal. Chem* **1987**, *327*, 38-38.

158. Rudzinski, W.E.; Rai, V. *Energ. Fuel.* **2005**, *19*, 1611-1618.
159. Andersson, J.T.; Bobinger, S. *Anal. Chem.* **1987**, *17*, 2207-2209.
160. Kaimai, T.; Matsunaga, A. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 268-270.
161. Sripada, K.; Andersson, J.T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 735-741.
162. Schade, T.; Roberz, B.; Andersson, J.T. *Polycycl. Aromat. Comp.* **2002**, *22*, 1563-5333.
163. Schade, T. Andersson, J.T. *Energ. Fuel.* **2006**, *20*, 1614-1620.
164. Andersson, J.T.; Schmid, B. *J. Chromatogr. A* **1995**, *693*, 325-338.
165. Xiaolan, Z.; Jun, L.; Jianhua, L.; Yongtan, Y. *Chin. J. Anal. Chem.* **2006**, *34*, 1546-1550.
166. Helfferich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3237-3242.
167. Helfferich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3242-3245.
168. Choi, S.-N.; Wasson, J. R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1964-1969.
169. Vonach, B.; Schomburg, G. *J. Chromogr. A* **1978**, *149*, 417-430.
170. Joyce, W.F.; Uden, P.C. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 540-543.
171. Pyell, U.; Schober, S.; Stork, G. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 538-541.
172. Vogh, J.W.; Dooley, J. E. *Inst. Pet. Energy Res* **1985**, *103*.
173. Nishioka, M.; Campbell, R.M.; Lee, M.L.; Castle, R.N. *Fuel* **1986**, *65*, 270-273.
174. Nishioka, M.; Lee, M.L.; Castle, R.N. *Fuel* **1986**, *65*, 390-396.
175. Wise, S.A.; Sander, L.C.; May, W.E. *J. Chromatogr. A* **1993**, *642*, 329-49.
176. Ma, X.; Sakanishi, K.; Takaaki, I.; Mochida, I. *Fuel* **1997**, *76*, 329-339.
177. Rudzinski, W.E.; Aminabhavi, T.M.; Sassman, S.; Watkins, L.M. *Energ. Fuel.* **2000**, *14*, 839-844.
178. Rudzinski, W.E.; Zhou, K.; Xuemei, L. *Energ. Fuel.* **2004**, *18*, 16-21.
179. Panda, S.K.; Schrader, W.; Andersson, J.T. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1122*, 88-96.
180. Mahé, L.; Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulot, H.; Bertoncini, F. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 534-544.
181. Ferreira, S.L.C.; Fernandes, M.S.; Rebouças, M.V.; Santos, W.N.L.; Korn, M.G.A. In *31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*; Águas de Lindóia, São Paulo, 2008.
182. Campbell, R.M.; Lee, M.L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2247-2251.
183. Beens, J.; Tijssen, R. *J. High Resol. Chromatogr.* **1997**, *20*, 131-137.

184. Drushel, H.V.; Sommers, A.L. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1819-1829.
185. Fedorak, P.M.; Payzant, J.D.; Montgomery, D.S.; Westlake, D.W. *Appl. Environ. Microbiol.* **1988**, *54*, 1243-1248.
186. Andersson, J.T. *J. High Resol. Chromatogr.* **1984**, *7*, 334-335.
187. Fedorak, P.M.; Andersson, J.T. *J. Chromatogr.* **1992**, *591*, 362-366.
188. Arpino, P.J.; Ignatiadis, I.; Rycke, G. *J. Chromatogr. A* **1987**, *390*, 329-348.
189. Andersson, J.T. *J. Chromatogr. A* **1986**, *354*, 83-98.
190. Davis, J.M.; Giddings, J.C. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 418-424.
191. Kong, R.C.; Lee, M.L.; Tominaga, Y. *J. Chromatogr. Sci.* **1982**, *20*, 502-510.
192. Budzinski, H.; Garrigues, P.; Bellocq, J. *J. Chromatogr.* **1992**, *590*, 297-303.
193. Fernandez, P.; Porte, C.; Barcelo, D.; Bayona, J.M.; Albaiges, J. *J. Chromatogr.* **1988**, *456*, 155-164.
194. Heilmann, J.; Heumann, K. G. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 952-1961.
195. Schmid, B.; Andersson, J.T. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3476-3481.
196. Nylén, U.; Delgado, J.F.; Järas, S.; Boutonnet, M. *Fuel Process. Tech.* **2004**, *86*, 223-234.
197. Souza, W.F.; Guimarães, I.R.; Guerreiro, M.C.; Oliveira, L.C.A. *Appl. Catal. Gen.* **2009**, *360*, 205-209.
198. Bouyssiere, B.; Leonhard, P.; Pröfrock, D.; Baco, F.; Garcia, C.L.; Wilbur, S.; Prange, A. *J. Anal. Atomic Spectr.* **2004**, *19*, 700-702.
199. Panda, S.K.; Schrader, W.; Andersson, J.T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 839-848.
200. Müller, H.; Andersson, J.T. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2536-2543.
201. Hegazi, A.H.; Andersson, J.T.; El-Gayar, M.S. *Fuel Process. Tech.* **2003**, *85*, 1-19.
202. Quimby, B.D.; Grudoski, D.A.; Giarrocco, V. *J. Chromatogr. Sci.* **1998**, *36*, 435-443.
203. Amirav, A.; Jing, H. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3305-3318.
204. Zini, C.A. *Scientia Chromatographica* **2009**, *1*, 31-49.
205. von Mühlen, C., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
206. Górecki, T.; Harynuk, J. Panic, O. *J. Sep. Sci.* **2004**, 359-379.
207. Von Muhlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 682-687.



208. ChromaTOF, P. H. *Software Instruction Manual, Version 3.3*; Leco: Joseph, 2007.
209. Silva, J.M.D., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
210. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. *Quím. Nova* **2006**, *29*, 765-775.
211. Phillips, J.B.; Beens, J. *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 331-347.
212. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G. *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, *27*, 101-124.
213. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.T. *Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 438-454.
214. Pedroso, M.P.; Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Augusto, F. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 422-430.
215. Hamilton, J.F.; Lewis, A.C. Millan, M.; Bartle, K.D.; Herod, A.A.; Kandiyoti, R. *Energ. Fuel.* **2007**, *21*, 286-294
216. Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 69-108.
217. van Stee, L.L.P.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.T. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 89-99.
218. Wang, F.C.-Y.; Robbins, W.K.; Di Sanzo, F.P.; McElroy, F.C. *J. Chromatogr. Sci.* **2003**, *41*, 519-523.
219. Blomberg, J.; Riemersma, T.; van Zuijlen, M.; Chaabani, H. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1050*, 77-84.
220. Ruiz-Guerrero, R.; Vendevre, C.; Thiébaud, D.; Bertoncini, F.; Espinat, D. *J. Chromatogr. Sci.* **2006**, *44*, 566-573.
221. Stee, L.L.P.; Beens, J.; Brinkman, U.A. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 89-99.
222. van Deursen, M.; Beens, J.; Reijenga, J.; Lipman, P.; Cramers, C. *J. High Resol. Chromatogr.* **2000**, *23*, 507-510.
223. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 8293*: carvão mineral - determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983.
224. American Society for Testing and Material – ASTM. *ASTM D 5865*: standard test method for gross calorific value of coal and coke. USA, 2004.
225. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 8289*: carvão mineral - determinação do teor de cinza. Rio de Janeiro, 1983.
226. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 8290*: carvão mineral - determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983.
227. ISO-. USA, 1996; Vol. ISO 157.
228. Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*; Editora da Unicamp: Campinas, São Paulo, 1995.

229. Hu, H.; Zhou, Q.; Zhu, S.; Meyer, B.; Krzack, S.; Chen, G. *Fuel Process. Tech.* **2004**, *85*, 849-861.
230. Xu, W.C.; Kumagai, M. *Fuel* **2003**, *82*, 245-254.
231. Miura, K.; Mae, K.; Shimada, M.; Minami, H. *Energ. Fuel* **2001**, *15*, 629-636.
232. Nishioka, M.; Whiting, D.G.; Campbell, R.M.; Lee, M.L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2251-2255.
233. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Society* **1938**, *60*, 309-319.
234. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Society* **1951**, *73*, 373-380.
235. Foschiera, J.L.; Pizzolato, T.M.; Benvenuti, E.V. *J. Braz. Chem. Soc* **2001**, *12*, 159-164.
236. Nucon, M. *Comunicação oral*, Münster University, Alemanha, **2009**.
237. Depauw, G.A.; Froment, G.F. *J. Chromat. A* **1997**, *761*, 231-247.
238. Borba, F. R. Carvão Mineral. Balanço Mineral Brasileiro; *DNPM* **2001**.
239. Süffert, T. *Informe de Recursos Minerais: Carvão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*; CPRM: Porto Alegre, 1997; p 39.
240. Beskoski, V.P.; Milic, J.; Mandic, B.; Takic, M.; Vrvic, M.M. *Hydrometallurgy* **2008**, *94*, 8-13.
241. Cardeal, Z.L.; Gomes, S.M.D.R.; Marriott, P.J. *Rapid Comm. Mass Spectrom* **2006**, *20*, 2823-2836.
242. Bianchi, F.; Careri, M.; Conti, C.; Musci, M.; Vreuls, R. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 527-533.
243. Natusch, D.F.S.; Tomkins, B.A. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1429-1434.
244. Jönsson, J. Å. *LCGC* **2002**, *20*, 920.
245. Sadeghi, M.K.; Sadeghi, M.A.; Wu, W.H.; Yen, T.F. *Fuel* **1989**, *68*, 11-20.
246. Gryglewicz G; Gryglewicz, S. *Fresen. J. Anal. Chem.* **2001**, *370*, 60-63.
247. Junk, G.A.; Richard, J.J. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 962-965.
248. Damsté, J.S.S.; White, C.M.; Green, J.B.; Leeuw, J.W. *Energ. Fuel.* **1999**, *13*, 728-738.
249. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons:New York, 1984.
250. Ávila, B.M.F.; Aguiar, A.; Gomes, A.O.; Azevedo, D.A. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 863-866.

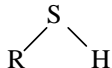
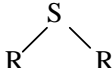
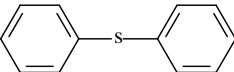


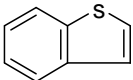
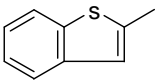
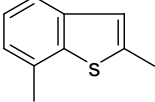
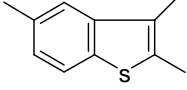
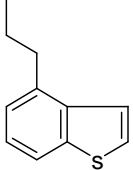
251. Ávila, B.M.F.; Pereira, R.; Gomes, A.O.; Azevedo, D.A. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3208-3216.
252. von Mühlen, C.; Oliveira, E.C.; Morrison, P.D.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 3223-3232.
253. Horak, V.; Guzman, M.D.V.; Weeks, G. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2248-2253.
254. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1975.
255. Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; Jornada, J.A.H. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 195-201.
256. Pavan, F.A.; Franken, L.; Moreira, C.A.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 413-416.
257. Lide, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: New York, 1992-1993.

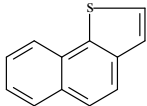
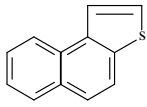
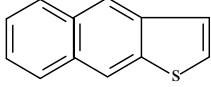
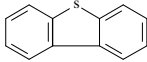
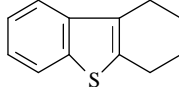
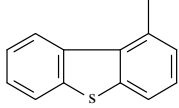
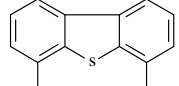
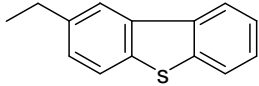
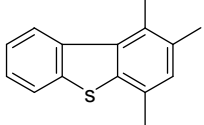
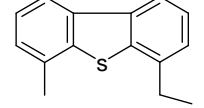
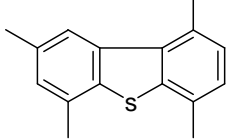
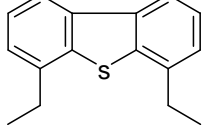
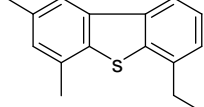
***ANEXOS***

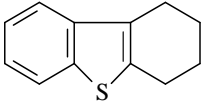
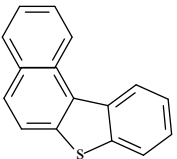
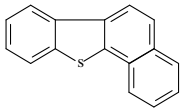
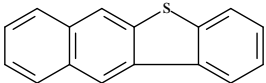
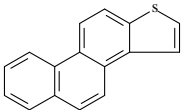
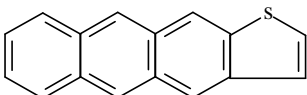
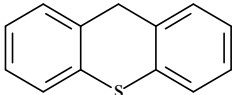
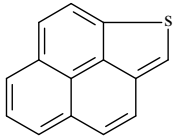
---

## 8 ANEXOS

## Anexo A - COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS MAIS ESTUDADOS NA LITERATURA PARA COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.

Número	Nome do composto	Estrutura Química	Fórmula	Peso molecular
1	tiól		RSH	-
2	sulfeto		RSR	-
3	fenil sulfeto		C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> S	186
4	sulfeto cíclico		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S	116
5	tiofeno		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84
9	benzotiofeno		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134
10	metil benzotiofeno		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	148
11	dimetil benzotiofeno		C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	162
12	trimetil benzotiofeno		C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	176
13	propil benzotiofeno		C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	176
14	Etil metil benzotiofeno		C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	176

16	1,2-b naftotiofeno		$C_{12}H_8S$	184
17	2,1-b naftotiofeno		$C_{12}H_8S$	184
18	2,3-b naftotiofeno		$C_{12}H_8S$	184
19	dibenzotiofeno		$C_{12}H_8S$	184
20	tetrahidro dibenzotiofeno		$C_{12}H_{12}S$	188
21	metil dibenzotiofeno		$C_{13}H_{10}S$	198
22	4,6-dimetil dibenzotiofeno		$C_{14}H_{12}S$	212
23	etil dibenzotiofeno		$C_{14}H_{12}S$	212
24	trimetil dibenzotiofeno		$C_{15}H_{14}S$	226
25	etil metil dibenzotiofeno		$C_{15}H_{14}S$	226
27	tetrametil dibenzotiofeno		$C_{16}H_{16}S$	240
28	dietil dibenzotiofeno		$C_{16}H_{16}S$	240
29	etil dimetil dibenzotiofeno		$C_{16}H_{16}S$	240

30	hexahidro dibenzotiofeno		$C_{12}H_{14}S$	190
31	Benzonafto[1,2- d]tiofeno		$C_{16}H_{10}S$	234
32	Benzonafto[2,1- d]tiofeno		$C_{16}H_{10}S$	234
33	Benzonafto[2,3- d]tiofeno		$C_{16}H_{10}S$	234
34	Fenantro[2,1-b]tiofeno		$C_{16}H_{10}S$	234
35	Antra[2,3-b]tiofeno		$C_{16}H_{10}S$	234
36	Tioxanteno		$C_{13}H_{10}S$	198
37	fenantrobentotiofeno		$C_{14}H_8S$	208

***PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA***

---



## 9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

### 9.1 Artigos completos publicados em periódicos

1. Machado, M.E.; Caramão, E.B.; Zini, C.A.

Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 3200–3207, **2011**.

2. Machado, M.E.; Fontanive, F.C.; Oliveira, J.V. de; Caramão, E.B.; Zini, C.A.

Identification of organic sulfur compounds in coal bitumen obtained by different extraction techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, in press, **2011**.

### 9.2 Artigos completos submetidos para publicação

1. Analysis of polycyclic aromatic sulphur heterocyclics in heavy oil by empregando different methods de fracionamento por comprehensive two-dimensional chromatography coupled to mass spectrometry time of flight. *Journal of Chromatography A*, **2011**.

### 9.3 Apresentação orais em eventos

1. Machado, M.E.

Determinação de Heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos em combustíveis fósseis: fracionamento e análise cromatográfica

Simpósio Satélite – Combustíveis Fósseis – Simpósio de Cromatografia (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**2. Machado, M.E.**

Determinação de compostos sulfurados em combustíveis fósseis por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente

Simpósio Satélite – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente – Simpósio de Cromatografia (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**9.4 Resumos em eventos**

**1. Machado, M.E.; Balbino, J.M.; Bortoluzzi, J.H.; Gruber, L.D.A.; Moraes, M.S.A.; Caramão, E.B.; Zini, C.A.**

Determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos sulfurados em fração pesada de petróleo por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo.

XII COLACRO & SIMCRO 2009, Florianópolis, Santa Catarina.

**Livro de resumos XII COLACRO & SIMCRO 2009.**

**2. Machado, M.E.; Caramão, E.B.; Zini, C.A.**

Characterization of sulfur compounds in coal tar using comprehensive two-Dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry.

33rd International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC) and 6th GCxGC Symposium, 2010, Riva del Garda, Itália.

**Book of Abstracts, 2010.**

**3. Machado, M. E. ; Benvenuti, E. ; Panizzi, L. ; Caramão, E.B. ; Zini, C.A.**

Fracionamento de compostos sulfurados em fração pesada de petróleo por diferentes metodologias.

IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**Livro de resumos Simcro 2010.** p. 187-187

Caracterização de compostos sulfurados em alcatrão de carvão por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**Livro de resumos Simcro 2010.** p. 183-183

**5.** Machado, M.E., Benvenuti, E.; Panizzi, L. Caramão, E.B.; Zini, C.A.

Caracterização de heterocíclios policíclicos sulfurados aromáticos em gasóleo pesado por GC×GC/TOFMS.

IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**Livro de resumos Simcro 2010.** p. 195-195.

**6.** Silva, J.M.; Machado, M.E.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.

Caracterização de compostos nitrogenados em alcatrão de carvão por GC×GC/TOFMS.

IV Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (Simcro), 2010, Campos do Jordão, São Paulo.

**Livro de resumos Simcro 2010.** p. 305-305.

**7.** Zini, C.A.; Machado, M.E.; Fontanive, F.; Oliveira, J.O. de; Caramão, E.B.

Identification of sulphur compounds in bitumen obtained by different extraction techniques using one dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography.

35 th International Symposium on Capillary Chromatography and 8 th GC×GC Symposium, 2011, San Diego, USA.

**Book of Abstracts, 2011**

**8.** Zini, C.A.; Machado, M.E.; Panizzi, L.; Caramão, E.B.

Determination of sulfur compounds in bitumen coal by low temperature solid-liquid extraction using comprehensive two-dimensional gas chromatography

35 th International Symposium on Capillary Chromatography and 8 th GC×GC Symposium, 2011, San Diego, USA.

**Book of Abstracts, 2011**

**9.** Zini, C.A.; Machado, M.E.; Panizzi, L.; Benvenuto, E.; Caramão, E.B.

Characterization of polycyclic aromatic sulphur heterocyclics in heavy oil by comprehensive two-dimensional chromatography coupled to mass spectrometry time of flight.

35 th International Symposium on Capillary Chromatography and 8 th GC×GC Symposium, 2011, San Diego, USA.

**Book of Abstracts, 2011.**