

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

**ESTUDO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS DO GASÓLEO
PESADO DERIVADO DO PETRÓLEO MARLIM**

MARIA CECÍLIA VAZ DE CAMPOS

Tese de Doutorado

PORTO ALEGRE

Setembro 2005

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

**ESTUDO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS DO GASÓLEO
PESADO DERIVADO DO PETRÓLEO MARLIM**

MARIA CECÍLIA VAZ DE CAMPOS

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da
UFRGS como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência
dos Materiais*

PORTO ALEGRE

Setembro de 2005DECLARAÇÃO DE AUTORIA

ESTE TRABALHO FOI REALIZADO PELA AUTORA, ORIENTADO PELA PROF^A DR^a ELINA BASTOS CARAMÃO E CO-ORIENTADO PELA PROF^a DR^a CLARISSE MARIA SARTORI PIATNICKI. TODO O TRABALHO FOI DESENVOLVIDO NOS LABORATÓRIOS DE PESQUISA E-202, K112, K125 E cENTRAL aNALÍTICA, DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFRGS.

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL, PELAS ORIENTADORAS E PELA BANCA EXAMINADORA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Elina Bastos Caramão

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Banca Examinadora:

Dr. Marco Antonio Gomes Teixeira (CENPES/PETROBRÁS/Rio de Janeiro)

Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Machado (FURG/RS/Rio Grande)

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Muller (PGCIMAT/EE/UFRGS/RS/Porto Alegre)

Prof. Dr. Renato Cataluña Vezes (IQ/UFRGS/RS/Porto Alegre)

Prof. Dr. Dimitrios Samios (PGCIMAT/IQ/UFRGS/RS/Porto Alegre)

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DEDICATÓRIA

**Dedico o presente trabalho a todos, que acreditaram...
E de várias formas manifestaram a possibilidade
Para sua execução.
Aos meus pais, Ortilles e Maria, irmão, cunhada,
Flávio e Lígia por aceitarem as ausências
E afetivamente participarem.
Aos meus, muito amados, filhos Kauê e Xana , porque
Souberam crescer comigo...**

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Elina Bastos Caramão pelo desencadeamento da motivação para pesquisas difíceis, disponibilidade, apoio profissional e pessoal, ensinamentos técnico-pedagógicos, encorajamento e estímulo para enfrentar os insucessos, na busca de resultados esclarecedores, no longo decurso do presente trabalho.

À professora Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki pela paciência, respeito, apoio profissional e entusiasmo com cada objetivo alcançado.

À professora Dra. Denise Azambuja pelo atendimento diferenciado, sempre que solicitada.

À professora Dra. Cláudia Zini pela valiosa colaboração em todos os momentos necessários.

Ao professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela solicitude.

À professora Dra. Maria Regina Rodrigues pelas sugestões pessoais e profissionais.

Ao querido Jorge pelo impulso inicial, apoio pessoal e logístico, essencial neste período.

Às colegas de orientação, Lisiane, Carin, Laiza, Maria Inês, Valéria, Rosângela e em especial a Eniz pela disposição em compartilhar aprendizado e execução de técnicas.

Aos colegas do laboratório E202, Fernanda, Ana Paula, Carolina, Rafael, Eduardo, Diego, especialmente à Patrícia e Liliane, diferenciadamente à Kelen...

Aos colegas do laboratório K112 e 125, Alzira e de forma especial ao Luis, por ouvir, atender e acompanhar na execução das técnicas.

Aos colegas do CEFETRS pela amizade e apoio, quando se fez necessário, Krüger, Renato, José, Luiza, Kátia, Clarisse, Nara e em particular ao professor Dr. Pedro José Sanches Filho pelo constante entusiasmo, profissionalismo e sensibilidade.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE GERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Petróleo	6
2.2. Ácidos Naftênicos	9
2.2.1. Estrutura dos Ácidos Naftênicos	10
2.2.2. Propriedades dos Ácidos Naftênicos	12
2.2.3. Principais Usos dos Ácidos Naftênicos	13
2.2.4. Toxicidade dos ácidos Naftênicos	14
2.2.5. A Corrosão Naftênica	15
2.2.5.1. Relação entre o Teor de Enxofre no Combustível e a Corrosão Naftênica	17
2.2.6. Técnicas de Extração e Análise de Ácidos Naftênicos em Combustíveis Fósseis	18
3. EXPERIMENTAL	29
3.1. Amostras e Reagentes Utilizados	30
3.1.1. Limpeza da Vidraria	32
3.2. Derivatização	33
3.2.1 Derivatização com Metanol/BF ₃	33
3.2.2 Derivatização com N-metil-n-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida (TBDMSTFA).	34
3.3 Preparo das Soluções Padrão para Injeção no GC/FID e GC/MS	36
3.4 Procedimentos de Extração	36
3.4.1 Extração Líquido-Líquido	37
3.4.2 Cromatografia Líquida preparativa	38
3.4.3 Cromatografia Líquida de troca iônica	39
3.4.3.1 Preparo das Resinas A21 e A 27	39
3.4.3.2 Procedimento de extração com as resinas A21 e A27	39
3.4.3.3 Procedimento de extração em fase sólida SPE com resina A27 e dessorção por ultra-som (US)	41
3.5 Análise Cromatográfica	42
3.5.1 Cálculo Do Fator De Resposta Relativo	42
3.5.2 Figuras De Mérito Para Os Sistemas GC/FID e GC/MS	44
3.5.2.1 Linearidade	44
3.5.2.2 Exatidão	45
3.5.2.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	45
3.5.2.4 Repetibilidade e Precisão	46
3.5.3 Avaliação do Método	46
3.6 Ensaio Eletroquímico	47
3.6.1 Tratamento prévio das amostras de aço	47
3.6.2 Medidas realizadas	47

3.6.3 Eletrólitos	48
3.6.4 Equipamentos	48
4. RESULTADOS	49
4.1 Desenvolvimento do Método de Análise Cromatográfica	51
4.1.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (GC-FID)	51
4.1.2 Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (GC/MS)	54
4.1.2.2 Otimização do método analítico via GC/MS	54
4.2 Extração e Análise dos Ácidos a partir da amostra de GOP (Gasóleo Pesado)	59
4.3 Caracterização do Método Analítico por Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (GC/MS) para os ácidos derivatizados com TBDMSTFA	70
4.3.1 Ácidos Naftênicos Padrões	71
4.3.2 Ácidos Naftênicos do GOP	77
4.3.3 Ácidos Naftênicos da Amostra Comercial (Merichem)	87

4.4 Medidas Eletroquímicas	Pag. 90
5 CONCLUSÕES	94
6 PROPOSTAS DE ATIVIDADES FUTURAS	97
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO	99
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
7 ANEXOS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig.1 Representação esquemática da destilação do petróleo	7
Fig.2 Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo	8
Fig.3 Estrutura geral de ácidos naftênicos	10
Fig.4 Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos com $z = 0, 2, 4, 6$ e 8	11
Fig.5 Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica	16
Fig.6 Esquema de extração proposto por Vincent V. Rogers	19
Fig.7 Esquema de extração proposto por Kuangnan Qian	21
Fig.8 Esquema da coluna de extração de ácidos desenvolvida por Schmitter	22
Fig.9 Reações envolvidas no processo de adsorção/dessorção na resina de troca iônica	23
Fig.10 Reação de esterificação de um ácido orgânico.	33
Fig.11 Esquema geral para a fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil – ciclohexanóico	34
Fig.12 Esquema geral para a extração líquido-líquido	37
Fig.13 Esquema geral do fracionamento por cromatografia líquida em sílica	38
Fig.14 Esquema geral do procedimento de extração usando resinas de troca iônica	40
Fig.15 Esquema Geral de funcionamento do processo de extração com Ultra-som.	41
Fig.16 Cromatograma (GC-FID) dos padrões esterificados na concentração de 100 mg L^{-1}	52
Fig.17 Cromatograma (GC/MS) dos padrões esterificados, na concentração de 100 mg L^{-1}	54
Fig.18 Espectros de massas dos padrões de ésteres de ácidos naftênicos	55
Fig.19 Cromatograma da mistura de padrões (GC/MS no modo SIM)	56
Fig.20 Cromatograma obtido através de GC/MS para uma mistura de padrões de ésteres lineares	58
Fig.21 Espectro de massas do éster metílico do ácido octadecanóico (C18)	58
Fig.22 Fragmentos típicos de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa.	59
Fig.23 Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SCAN (GC/MS) para a extração do GOP	60
Fig.24 Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP	61
Fig.25 Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP. Primeira Parte: de 11 a 40 minutos	62
Fig.26 Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP. Segunda Parte: de 40 a 80	63

	minutos	
Fig.27	Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com resina A27, para amostras marcadas e não marcadas.	64
Fig.28	Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com resina A21, para amostras marcadas e não marcadas.	65
Fig.29	Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com sílica, para amostras marcadas e não marcadas.	66

	Pag.
Fig.30 Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração Líquido-Líquido do GOP, para amostras marcadas e não marcadas.	67
Fig.31 Cromatograma GC/MS no modo SCAN indicando os compostos não ácidos identificados na fração ácida da ELL	68
Fig.32 Cromatograma do Íon Total obtido no modo SCAN (GC/MS) para os padrões listados na Tabela II (parte experimental). Condições cromatográficas indicadas na Tabela VI. Os números assinalados nos picos representam a massa do íon M+57 do respectivo composto. Pico 154 corresponde ao padrão interno (Bifenila).	71
Fig.33 Espectro de Massas do composto C ₂₂ H ₄₃ O ₂ – t-BDMS	72
Fig.34 Espectro de Massas do composto C ₁₂ H ₂₁ O ₂ – t-BDMS	73
Fig.35 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para os t-BDMS derivados da mistura de padrões de ácidos, na concentração de 50 mg L ⁻¹ .	74
Fig.36 Cromatograma do Íon Total para o extrato derivatizado do GOP, obtido a partir da SPE aplicada à fração ácida da LLE.	77
Fig.37 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, com Z = 0. B, C e D representam uma ampliação da Figura original, para melhor visualização, com os cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono.	79
Fig.38 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para z = - 2. (A) Estrutura química dos ácidos com z = - 2; (B) Cromatograma global e (C) Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono.	81
Fig.39 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para z = - 4. (A) Estrutura química dos ácidos com z = - 4; (B) Cromatograma global e (C) Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono.	82
Fig.40 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para z = - 6. (A) Estrutura química dos ácidos com z = - 6; (B) Cromatograma global e (C) Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono.	84
Fig.41 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para z = - 8. (A) Estrutura química dos ácidos com z = - 8; (B) Cromatograma global e (C) e (D) Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de	85

	carbono.	
Fig.42	Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para $z = -10$. (A) Estrutura química dos ácidos com $z = -10$; (B) Cromatograma global e (C) e (D) Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono.	86
Fig.43	Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $Z = 0$.	87
Fig.44	Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $Z = -2$.	89
Fig.45	Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato e ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $Z = -4$.	89

	Pag.
Fig.46 Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $Z = -6$.	90
Fig.47 Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo para as amostras de aço (ABNT 1010) previamente expostas ao GOP.	91
Fig.48 Diagrama de Pourbaix	92
Fig.49 Diagramas de Bode para o aço imerso em acetato de sódio.	93

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tab.I	Estrutura, peso molecular dos ésteres metílicos dos ácidos naftênicos padrões e íons principais na fragmentação de cada composto. 31
Tab.II	Estrutura, peso molecular dos ésteres t-BDMS dos ácidos naftênicos padrões e íons correspondentes ao pico principal. 32
Tab.III	Características das resinas Amberlyst A21 e A27 33
Tab.IV	Picos bases esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos derivatizados com MTBSTFA (referência XX) 35
Tab.V	Condições das Análises Cromatográficas dos extratos derivatizados com Metanol/BF ₃ 43
Tab.VI	Condições das Análises Cromatográficas dos extratos derivatizados com t-BDMS 44
Tab.VII	Composição química percentual das amostras de aço 48
Tab.VIII	Principais características do método cromatográfico GC-FID usado na análise dos ácidos naftênicos padrões. 52
Tab.IX	Cálculo da Exatidão para o procedimento analítico estudado 53
Tab.X	Principais parâmetros do método desenvolvido para análise dos ácidos naftênicos padrões através de GC/MS. 57
Tab.XI	Identificação dos compostos encontrados na fração ácida obtida por extração líquido-líquido do GOP, conforme Figura 20 69
Tab.XII	Principais características do método cromatográfico GC/MS usado na análise dos ácidos naftênicos padrões derivatizados com TBDMSTFA, na concentração de 30 mg L ⁻¹ 75
Tab.XIII	Cálculo da Exatidão para o procedimento analítico estudado com ácidos naftênicos padrões derivatizados com TBDMSTFA. 76

SIGLAS E ABREVIATURAS

DCM – diclorometano

EI/FT/ICR/MS – espectrometria de massas com ionização por impacto eletrônico e por ressonância ciclotron com transformada de Fourier (electronic impact / Fourier transform / ion cyclotron resonance mass spectrometry)

ESI-MS- espectrometria de massas com ionização por eletrospray (electrospray ionization / mass spectrometry)

FID – detector de ionização em chama (flame ionization detector)

GC – cromatografia em fase gasosa (gas chromatography)

GC/FI/TOF/HRMS – cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas com ionização de campo e resolução com detector de tempo de voo (gas chromatography / time of flight / field ionization / time-of-flight mass spectrometry)

GCXGC – cromatografia gasosa bidimensional

GLP – gás liquefeito de petróleo

GOL – gásóleo leve

GOM – gásóleo médio

GOP – gásóleo pesado

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência (high performance liquid chromatography)

IR – infravermelho (infrared)

LC/MS – cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (liquid chromatography / mass spectrometry)

MS – espectrometria de massas (mass spectrometry)

MS/MS – espectrometria de massas bidimensional (tandem mass spectrometry)

RAT – resíduo atmosférico

RV – resíduo de vácuo

SPE – extração em fase sólida (solid phase extraction)

TIC – cromatograma do íon total (total ion chromatogram)

US - Ultra-som

TBDMSTFA-terc-butildimetilsilil(trifluoracetamida)

RESUMO

Pouco se conhece sobre a estrutura dos ácidos naftênicos presentes no petróleo brasileiro e derivados. Existem alguns trabalhos realizados com a fração ácida, dos óleos crus, direcionados à aplicação geológica, visto que os ácidos hopanóicos, constituintes dessa fração, podem ser indicadores de migração e maturação. Entretanto, além do interesse geológico, a fração ácida, também está relacionada à corrosão nos equipamentos de refino desses óleos, motivando pesquisas para separar e identificar os ácidos responsáveis pelo problema corrosivo nas refinarias.

Os ácidos naftênicos (AN) representam um teor muito pequeno, tanto nos óleos crus, quanto nos derivados, dos quais são constituintes. A concentração bastante baixa destes ácidos, em matrizes com composição ampla e variada, dificulta sua extração. Portanto, as etapas de separação, concentração e purificação da amostra, além da análise, demandam tempo e trabalho extensivos.

Os objetivos deste trabalho de pesquisa podem ser resumidos em, otimizar o método de extração e análise, para os ácidos presentes no gasóleo pesado (GOP) e verificar seu efeito corrosivo.

Neste trabalho, utilizou-se extração líquido-líquido (ELL), cromatografia líquida preparativa com sílica, cromatografia de troca iônica com as resinas A-21e A-27 e extração em fase sólida (SPE) com dessorção em banho de ultra-som (US), aplicada no extrato da ELL, para extrair a fração ácida do (GOP) do petróleo Marlim (Campos, Rio de Janeiro, Brasil). A análise foi realizada, através de cromatografia em fase gasosa com detector de espectrometria de massas e ionização por impacto de elétrons, após uma etapa de derivatização com metanol/BF₃ ou com N-metil-N-(terc-butildimetilsilil)trifluoracetamida. Os resultados apresentados indicam a presença de ácidos carboxílicos, pertencentes a famílias de compostos alicíclicos e cíclicos, com até quatro anéis na molécula.

Também foi verificado o efeito corrosivo da amostra de GOP sobre amostras de aço ASTM 1010, associado à presença de ácidos naftênicos nesta amostra.

ABSTRACT

Little is known about the structure of the naphthenic acids present in Brazilian crude oil and its derivatives. Some works exist with the acid fraction of Brazilian crude oils, addressed to the geological application, because the hopanoic acids, constituents of this fraction, can be an important indicative of migration and maturation. However, besides the geological interest, the acid fraction is also related to the corrosion in the metal lines of the refineries, motivating researches to separate and to identify the acids that are responsible for the corrosive problem.

The naphthenic acids represent a very small amount in the crude oils and in their derivatives. The low concentration of these acids, in matrixes with wide and varied composition, hinders its extraction.

Therefore the separation, concentration and purification of the sample, besides the analysis, consumes long time and request an extensive work.

The objectives of this work can be summarized in: to optimize the extraction and analysis methodology for the naphthenic acids in the heavy gas oil (HGO) and to verify their corrosive effect.

In this work, liquid-liquid extraction, preparative liquid chromatography with silica, ion change chromatography with the resins A-21 and A-27 and solid phase extraction with desorption with sonication, was used to extract the acid fraction of the heavy gas oil of petroleum Marlim (Campos, Rio de Janeiro, Brazil). The analysis was accomplished by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization, after the derivation step with methanol/BF₃ or with N-methyl-N-(tert-butyldimethylsilyl) trifluoroacetamide.

The presented results indicate the presence of carboxylic acids, belonging to families of alicyclic and cyclic compounds with until four rings in the molecule.

Also the corrosive effect of the sample of heavy gas oil was verified on samples of stainless steel ASTM 1010, associated to the presence of naphthenic acids in this sample.

1. INTRODUÇÃO

As fontes de óleo cru na América do Sul, incluindo o petróleo brasileiro, estão entre as mais ácidas do mundo [1-3]. Tal acidez é responsabilizada por causar muitas dificuldades, na utilização desta matéria prima, nas refinarias e no aproveitamento de seus resíduos.

Os ácidos são encontrados predominantemente, em óleos imaturos, biodegradados, em óleos pesados e nas águas residuárias, geradas no processo de extração do betume [4,5]. Sua importância é salientada em geoquímica, em aplicações comerciais, em águas residuárias e em corrosão [1-10].

O termo naftênico, correspondente a compostos cíclicos saturados, é usado para todos os tipos de ácidos encontrados em petróleos, mesmo os saturados lineares e os ramificados. Os ácidos carboxílicos presentes no petróleo representam um grande problema para o refino e craqueamento do mesmo, devido ao seu efeito corrosivo em linhas de transferência (de massa e de calor), nas seções de entrada e refluxo de colunas (à pressão atmosférica e a vácuo) e, nos condensadores das unidades de destilação das refinarias [6]. De forma geral, determina-se o teor de ácidos através da titulação com KOH, obtendo-se então o índice ou número de acidez naftênica. Este índice pode ser indicativo de atividade corrosiva da amostra em questão, contudo nada acrescenta quanto à qualidade do petróleo e à natureza dos ácidos presentes. Para se caracterizar estes ácidos, é necessário extraí-los e após analisá-los de forma individual.

O petróleo é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos com uma quantidade bastante significativa de isômeros, além de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre,

tornando difíceis todas as etapas de extração, isolamento e caracterização dos compostos que o constituem.

As principais técnicas de extração aplicáveis ao estudo de derivados do petróleo são a extração líquido-líquido (clássica), a extração em fase sólida e a cromatografia líquida preparativa de adsorção e de troca iônica.

A técnica mais usada para a caracterização deste tipo de material é a Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS) [9-15], a qual, entretanto, só pode ser aplicada após o isolamento e derivatização dos ácidos. A pré-concentração e o isolamento dos ácidos se reveste de maior importância, porque a concentração média dos mesmos, na matriz, é bastante baixa, na ordem de 3 % [9].

A espectrometria de massas, com ionização por impacto de elétrons, fornece dados, que possibilitam obter informações sobre os ácidos naftênicos e, também, sobre as impurezas extraídas na mesma fração desses analitos, tais como, hidrocarbonetos, compostos fenólicos, aromáticos e alguns nitrogenados. A presença concomitante desses compostos, acrescida da extensa fragmentação das moléculas alifáticas dos ésteres metílicos (que é a forma mais comum de derivatização dos ácidos), dificulta a determinação da massa molecular e da estrutura dos ácidos naftênicos. Portanto, as informações a respeito desses compostos ácidos tornam-se muito limitadas.

Uma forma de contornar esse problema de pouca seletividade da informação, obtida a partir dos espectros de massas, é realizar a derivatização para formar ésteres mais estáveis à ionização por impacto de elétrons. Um exemplo de substância com estas características é o N-metil-N-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida [16]. Neste caso, o produto derivatizado fragmenta-se formando

um íon bastante estável ($M + 57$) facilitando a identificação dos compostos separados cromatograficamente.

Considerando-se os aspectos citados acima, pode-se propor os seguintes objetivos para o presente trabalho:

- Desenvolver e otimizar um método de extração para os ácidos naftênicos da fração de gásóleo pesado (GOP) do petróleo Marlim;**
- Comparar diferentes métodos de derivatização para a análise cromatográfica dos ácidos extraídos;**
- Otimizar o método analítico usando GC/FID e GC/MS para separar e identificar os compostos ácidos de interesse nesta amostra;**
- Determinar as principais características (figuras de mérito) para o método analítico desenvolvido;**

- Caracterizar a fração de gásóleo pesado (GOP) do petróleo Marlim quanto à natureza dos ácidos naftênicos presentes;**
- Aplicar a metodologia de análise desenvolvida a uma amostra comercial de ácidos naftênicos;**

- Verificar a corrosividade da amostra analisada, fração de gasóleo pesado (GOP), em temperatura superior a 200°C.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Petróleo

O petróleo tem sua origem na decomposição da matéria orgânica animal e vegetal, quando associada ao gradiente geotérmico e ao tempo de deposição. Por sua vez, as rochas sedimentares são derivadas de detritos de outras rochas pré-existentes e, passam por alterações constantes em razão do intemperismo [17,18]. O material resultante das alterações é transportado pela água, vento ou gelo, e finalmente deposita-se como um sedimento. Deve haver, então, uma compactação ou cimentação do material para que o mesmo possa transformar-se, durante milhões de anos, em uma rocha sedimentar.

O petróleo é encontrado em bacias sedimentares, isto é, depressões na superfície terrestre preenchidas por sedimentos. As bacias petrolíferas podem

encontrar-se no continente ou ao longo da margem continental. A maioria das bacias petrolíferas brasileiras se encontra na plataforma continental [1, 2].

O caminho que o petróleo percorre do ponto onde foi gerado até a zona de acúmulo é chamado migração. Devido à alta pressão e temperatura, os hidrocarbonetos são expelidos das rochas geradoras e migram para as rochas adjacentes. A partir do processo de migração, o petróleo poderá acumular-se em um reservatório e formar reservas de interesse econômico [1,2,5,17,18]. Portanto, para que o petróleo seja acumulado, é necessário que existam rochas geradoras, contendo a matéria-prima formadora desse material e, rochas reservatório, que possuam espaços vazios, chamados poros, capazes de armazená-lo. Essas rochas são envolvidas em compartimentos isolados no subsolo, chamados armadilhas, onde o petróleo se acumula e não tem condições de escapar.

O petróleo possui alto valor comercial, após passar pelo processo de refino, sendo a destilação primária, a primeira etapa desse processo. Nesta etapa são extraídas as frações que dão origem à gasolina, óleo diesel, naftas, solventes e querosenes, além de parte do gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido por gás de cozinha. A seguir o resíduo dessa destilação é processado por destilação a vácuo, do qual é extraído mais óleo diesel, frações de um produto pesado chamado gasóleo, destinado à produção de lubrificantes, ou a processos como o craqueamento catalítico, cujos produtos são GLP, gasolina e óleo diesel [2,19,20].

As **Figuras 1 e 2** apresentam esquemas de processamento de petróleo sob pressão atmosférica e sob vácuo. As frações mais leves são recolhidas na forma gasosa, no topo da torre de fracionamento atmosférico. As frações intermediárias condensam no meio da torre. Uma fração pesada, de alto ponto de ebulição, não chega a evaporar e é retirada na base da torre de fracionamento (resíduo atmosférico - RAT), conforme pode ser visualizado na **Figura 1**.

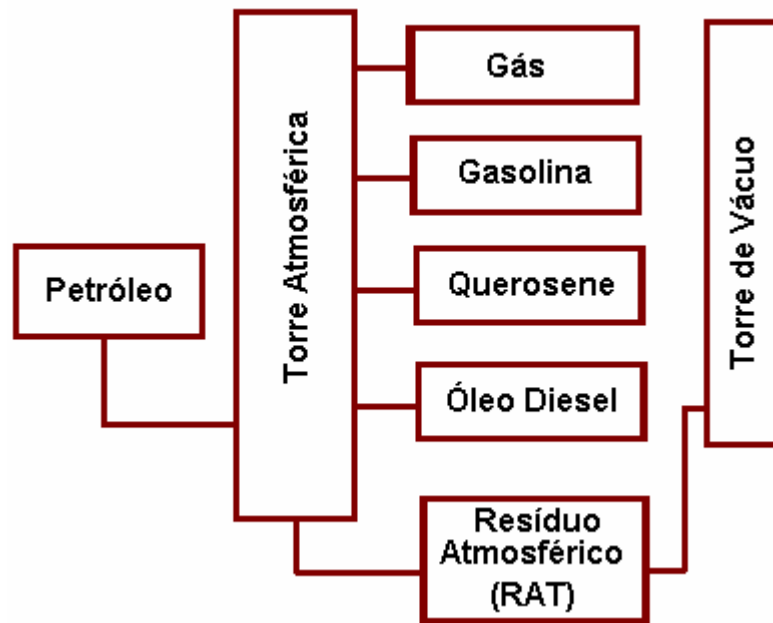


Figura 1. Representação esquemática da destilação atmosférica do petróleo [1,2].

A fração residual da torre de fracionamento atmosférico (RAT) é rica em compostos pesados e, é fracionada a vácuo, permitindo a separação em outras frações, entre elas, os óleos de processo (Gasóleo Leve – GOL, Gasóleo Pesado – GOP e Gasóleo Residual - GOR). A **Figura 2** apresenta o esquema de uma torre de destilação a vácuo para o RAT.

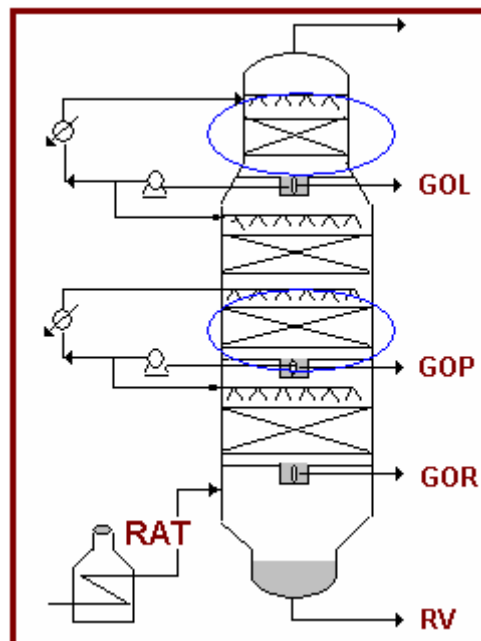


Figura 2. Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo [1,2].

O petróleo é um material constituído de uma mistura de hidrocarbonetos e, em proporções menores, compostos nitrogenados, oxigenados, sulfurados e metais pesados. Estes compostos se encontram no petróleo em proporções muito variáveis, pois sua composição varia segundo a formação geológica e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem [9,19].

As condições extremamente anaeróbias em ambiente lacustre resultaram na deposição de material derivado de bactérias e algas, ricas em lipídeos, na base de Campos, Brasil. Esse fato associado ao baixo gradiente geotérmico, explicam a formação de finas lâminas de óleo contendo acima de 9% de carbono orgânico total (TOC) com índices de hidrogênio e oxigênio acima de 970 mg HC/g de TOC e 70 mg /g CO₂, respectivamente, com baixo teor de enxofre (< 0,3 %) [21-25].

A história do petróleo no Brasil está intimamente associada à Petrobrás, que perfurou os dois poços de petróleo marítimo em 1968, o primeiro, na plataforma continental do Espírito Santo e, o segundo no litoral de Sergipe. Em 1974, foi descoberto petróleo na bacia de Campos, a mais prolífica do Brasil, situada no litoral fluminense, de onde procedem as amostras para este trabalho [2]. No **Anexo 1** tem-se alguns detalhes e a localização das principais plataformas de petróleo prospectadas pela Petrobrás.

O teor de ácidos nos óleos crus é bastante baixo [9,12,26], mas têm especial importância devido às suas características emulsificantes e corrosivas [6,12,27,28]. Tal teor, conforme registrado na literatura já citada, é medido através da chamada acidez naftênica.

No Brasil, há interesse particular nos ácidos naftênicos como bioindicadores de migração do óleo, na evolução termal e na biodegradação. Além disso, representam um sério problema tecnológico porque são agentes de corrosão nas unidades de refino [2,29].

2.2. Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos foram descobertos há cerca de 100 anos e o termo é comumente usado na indústria do petróleo para identificar todos os ácidos carboxílicos presentes na amostra [9,31,32].

Os ácidos são formados no óleo cru por degradação bacteriana. As bactérias atacam a cadeia parafínica, preferencialmente, formando compostos com anéis naftênicos e aromáticos, de cadeia mais curta. A ação da biodegradação é citada como responsável pelo aumento dos compostos ácidos e dos compostos contendo nitrogênio e, pela redução em compostos parafínicos [19,20]. Eles são constituintes naturais do betume, do petróleo e de várias frações de destilado dessa matriz [9,33-35], sendo que a concentração dos ácidos naftênicos aumenta nos cortes com ponto de ebulição entre 250 e 400 °C [6,12]. Além do petróleo e do betume, os ácidos naftênicos são encontrados nas águas residuárias, resultantes do processo de extração do betume de óleos, como no caso das areias de Atabasca, próximo ao Forte McMurray em Alberta, Canadá [27,36-39].

A estrutura fundamental dos ácidos naftênicos foi determinada na década de 1960, segundo Brient [9]. Em acordo com este mesmo autor, até 1955 somente dois ácidos naftênicos com 10 átomos de carbono haviam sido identificados. Desde então, devido às pesquisas desenvolvidas neste período, [9-15] utilizando várias ferramentas analíticas, foi possível obter dados sobre a estrutura desse material, bem como saber que os processos de purificação, durante o processamento do petróleo, os destroem.

Alguns autores também reportam que a maioria dos ácidos encontrados no petróleo estão no gasóleo e nos cortes de óleo lubrificantes [9-13].

2.2.1. Estrutura dos Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos são um grupo diverso de ácidos saturados e, são predominantemente monocarboxílicos, sendo diferenciados pela cadeia hidrocarbônica. São compostos constituídos de um ou mais anéis fundidos de ciclopentano e/ou ciclohexano, os quais podem ser alquilados. Os ácidos acíclicos também fazem parte desse grupo de compostos [9,16,34,40]. Outros ácidos, tais como, dicarboxílicos ou contendo anéis aromáticos podem estar presentes em pequena quantidade [9,37,41]. Os ácidos naftênicos seguem predominantemente, a

estrutura representada na **Figura 3**. Na qual **m** representa o número de grupos ($-\text{CH}_2-$), **n** o número de anéis e **R** a cadeia alquílica.

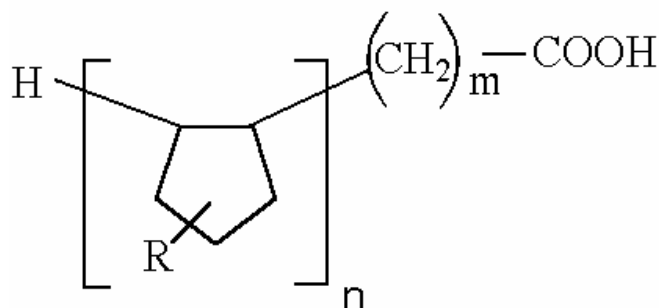


Figura 3. Estrutura geral de ácidos naftênicos.

Os ácidos naftênicos também são genericamente representados pela fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{O}_2$, com **n** indicando o número de carbonos e **z** representando o número de átomos de hidrogênio perdidos na ciclização da estrutura (especificando séries homólogas). O **z** é igual a zero para acíclicos saturados, aumenta para 2 em monocíclicos, para 4 em bicíclicos, para 6 em tricíclicos, para 8 em tetracíclicos e assim sucessivamente. A massa molecular dos ácidos naftênicos varia de 14 unidades de massa (CH_2) entre as séries **n** e de 2 unidades (H_2) entre as séries **z** [9,42]. As estruturas típicas de alguns homólogos dos ácidos naftênicos estão mostradas na **Figura 4**.

As **Figuras 3** e 4 mostram a estrutura para os ácidos naftênicos na forma $\text{anel}-(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$, contudo alguns artigos preferem considerar como naftênicos apenas os ácidos com **m = 0**, ou seja, com o grupo **COOH** ligado diretamente ao anel [34,40,43,44].

Os ácidos naftênicos com número de carbonos entre 7 e 12 são principalmente monocíclicos. Os ácidos mais complexos contêm proporções maiores de anéis condensados [9,37].

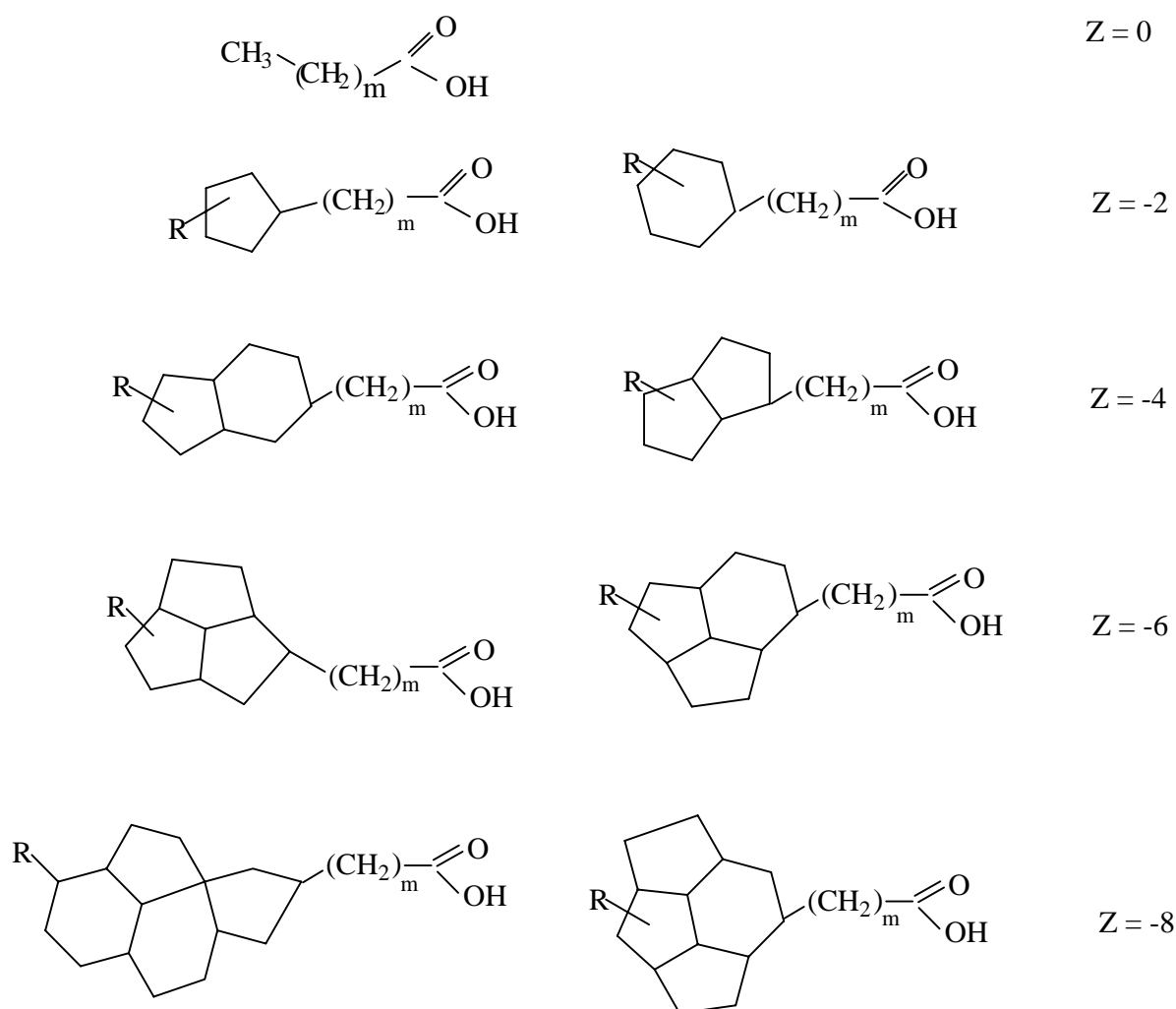


Figura 4. Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos com $z = 0, 2, 4, 6$ e 8 .

A preponderância dos ácidos monocarboxílicos tem sido registrada para ácidos naftênicos derivados de frações pesadas do petróleo [37].

A semelhança na complexidade e composição dos compostos identificados como ácidos naftênicos é salientada por Headley e colaboradores [45], em sua pesquisa com espectrometria de massas e ionização por eletrospray negativa como método de análise. Os autores consideram que a massa representada em cada pico pode corresponder a vários, até centenas, de tipos de ácidos.

Os ácidos naftênicos têm uma composição heterogênea, além de representarem um percentual muito pequeno nos matrizes em que são encontrados e, quando extraídos, estão misturados com outros compostos chamados de impurezas.

Naturalmente, as impurezas encontradas na mesma fração dos ácidos naftênicos estão intimamente relacionadas à fonte geradora do petróleo que contém esses ácidos. Essas impurezas podem ser fenóis, mercaptanas, tiofenóis, as quais são responsáveis por algumas características do extrato ácido. Um exemplo é o odor, devido a fenóis e compostos sulfurados, que são extraídos com os ácidos e, são muito difíceis de serem removidos. Os ácidos naftênicos não destilados são muito escuros, entretanto os destilados são tipicamente amarelo-claro com pequena variação para o âmbar [9,14,31].

2.2.2. Propriedades dos Ácidos Naftênicos

Esses ácidos são líquidos viscosos e seu índice de refração e densidade podem ser usados para distinguir ácidos naftênicos de outros compostos. A massa molecular média dos ácidos naftênicos derivados de óleo diesel com grupo **-COOH** ligado diretamente ao anel é de 260, e para aqueles com $m \geq 4$ é de 243. Os ácidos com massas moleculares mais altas são extraídos de frações do refino de petróleo com ponto de ebulição mais elevado [9,31,32].

O interesse nas propriedades químicas dos ácidos naftênicos e derivados origina-se na crescente co-produção de óleos crus e ácidos, porque esse grupo de compostos apresenta grande variedade de tamanho e estrutura. As moléculas menores dissolvem-se na fase aquosa (pH ~ 5) e as maiores, no óleo, enquanto os homólogos dissolvem na fase aquosa (pH > 10) [44,46-48]. A presença de sais alcalinos, junto com o pH, deve ser responsável pelas sensíveis variações na estabilidade das emulsões de frações contendo ácidos naftênicos [49-52].

Os ácidos naftênicos presentes em asfaltenos formam um sistema difícil de analisar por técnicas espectroscópicas, inclusive, porque a banda de absorção registrada tem um valor comum à de compósito [53].

As reações mais importantes para estes compostos são: amidação, esterificação, formação de sais metálicos, reações com imidazolininas e outros derivativos [54]. Essas propriedades são responsáveis pela importância científica e comercial desse material.

Os ácidos naftênicos e seus sais acumulam-se na interface água/óleo, promovendo a estabilização de soluções coloidais [46,48,50]. No ponto de vista do cenário mundial, a estabilização das emulsões água/óleo causa problemas na entrada e saída dos separadores. Os sais metálicos pouco solúveis em água (exemplo de Ca e Mg) acumulam-se na interface, como nucleação, formando aglomerados de partículas, que são responsáveis por freqüentes interrupções operacionais nos processos de separação [55].

Peng e colaboradores [56] encontraram baixos valores de coeficientes de adsorção em solos, para ácidos naftênicos com um anel, indicando pouca capacidade adsorvente do solo em relação aos ácidos

A entalpia de diluição dos ácidos naftênicos em soluções de tolueno, em várias concentrações, é positiva e decresce com o aumento da concentração de ácido. Isto indica que, a interação do ácido naftênico com outro ácido naftênico é mais forte do que a interação destes com o solvente. A principal razão para isto pode ser o fato de que os ácidos naftênicos interagem entre si formando ligações de hidrogênio, e algumas destas ligações são quebradas durante o processo de diluição [57].

2.2.3. Principais Usos dos Ácidos Naftênicos

Os ácidos carboxílicos são possíveis metabólitos da ação bacteriana, durante os processos de biodegradação e podem ser usados como indicadores deste processo [58]. A correlação entre ácidos naftênicos e níveis de biodegradação foi registrada por Meredith e Jones [59].

Gallardo [3], analisando quinze amostras de óleo cru do oeste da Venezuela, após metilação com diazometano e análise via cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC/FID) e cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC/MSD), concluiu que o teor em ácidos, pode aumentar devido a biodegradação e a incorporação de ácidos durante a migração.

Os ácidos triterpenóicos pentacíclicos com configuração (17 β H, 21 β H), podem ser usados como parâmetros de maturação de sedimentos e indicadores de migração do petróleo [14,60,61].

Jaffé e colaboradores [61] extraíram os ácidos triterpenóicos de óleo cru da Nigéria e da Indonésia. Após a etapa de amidação e análise, foram encontrados diastereoisômeros do carbono C-22 em uma variedade de amostras geológicas, mas não foram detectados

homólogos de hopanos mais pesados, indicando sua provável solubilização no óleo durante a migração ou, ao longo da maturação na rocha, indicando a possibilidade de uso como marcadores geoquímicos.

Dois terços dos ácidos naftênicos isolados são convertidos em sais metálicos [62]. Esses sais têm várias aplicações: os sais metálicos de cobalto, cálcio e manganês são usados na oxidação e polimerização de óleos secantes e resinas, na conservação de solventes e na catálise em sistemas orgânicos. Os naftenatos de metais pesados promovem solidificação nos filmes de tintas e vernizes e apresentam também alta solubilidade em óleos secantes. Os sais de cobre e zinco têm atividade fungicida, com aplicação na indústria da madeira [9,63].

O efeito de naftenatos de sódio no transporte de água e nos processos de troca gasosa foram examinados em raízes e folhas de álamos, por Kamaluddin e colaboradores [64]. Os pesquisadores concluíram que houve uma inibição metabólica, causada pelos sais sódicos de ácidos naftênicos, manifestada na redução da atividade da água nas raízes, das trocas gasosas e do crescimento das folhas.

Outras utilizações dos ácidos naftênicos, estão associadas às amidas desses ácidos, as quais podem ser usadas como inibidores de corrosão e como antimicrobianos [9].

2.2.4. Toxicidade dos Ácidos Naftênicos

A toxicidade dos ácidos naftênicos é associada, freqüentemente, com sua característica surfactante [38,65,66] e, não necessariamente mantém uma relação direta com a concentração desses ácidos; relaciona-se mais com o conteúdo e complexidade [9,41]. Embora, experimentos conduzidos com mistura de ácidos naftênicos relatem decréscimo de toxicidade correlacionada ao decréscimo no conteúdo desses ácidos [10].

Os derivados de ácidos naftênicos, solúveis em água, são responsáveis por reduzir a qualidade da água de rejeito do processo de extração do betume, em Atabasca [55].

Esses ácidos naftênicos têm sido citados, em vários trabalhos, por serem tóxicos para peixes, animais e plantas [65–68], embora não exista um método de rotina para identificar ou isolar os componentes específicos, responsáveis pela toxicidade. A ausência de um método de rotina deve-se à complexidade da mistura de compostos similares, assim como, pela ocorrência conjunta de outros grupos de substâncias, os quais também podem exercer efeito toxicológico e/ou ecológico [69-75]. Amostras de água de vários mesocosmos revelaram efeito ecológico, estatisticamente significativo, em experimentos com comunidades de fitoplâncton e zooplâncton [76,77].

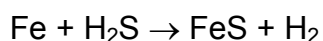
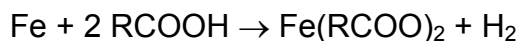
Segundo Clemente e colaboradores, a mistura complexa de ácidos naftênicos mostrou-se tóxica para várias formas de vida aquáticas [78]. Esses autores registraram, ainda, a redução do efeito tóxico com a biodegradação por culturas aeróbicas, tanto em ambiente natural como em laboratório.

Experimentos realizados por Clemente e colaboradores [79], para acompanhar a biodegradação de duas amostras comerciais de ácidos naftênicos,

demonstraram a redução da concentração de ácidos de 100 mg L^{-1} para 10 mg L^{-1} , resultando numa redução de toxicidade.

2.2.5. A Corrosão Naftênica

O mecanismo aceito para a corrosão naftênica pode ser expresso pelas equações abaixo:



Este mecanismo pode ser resumido através da **Figura 5** [80].

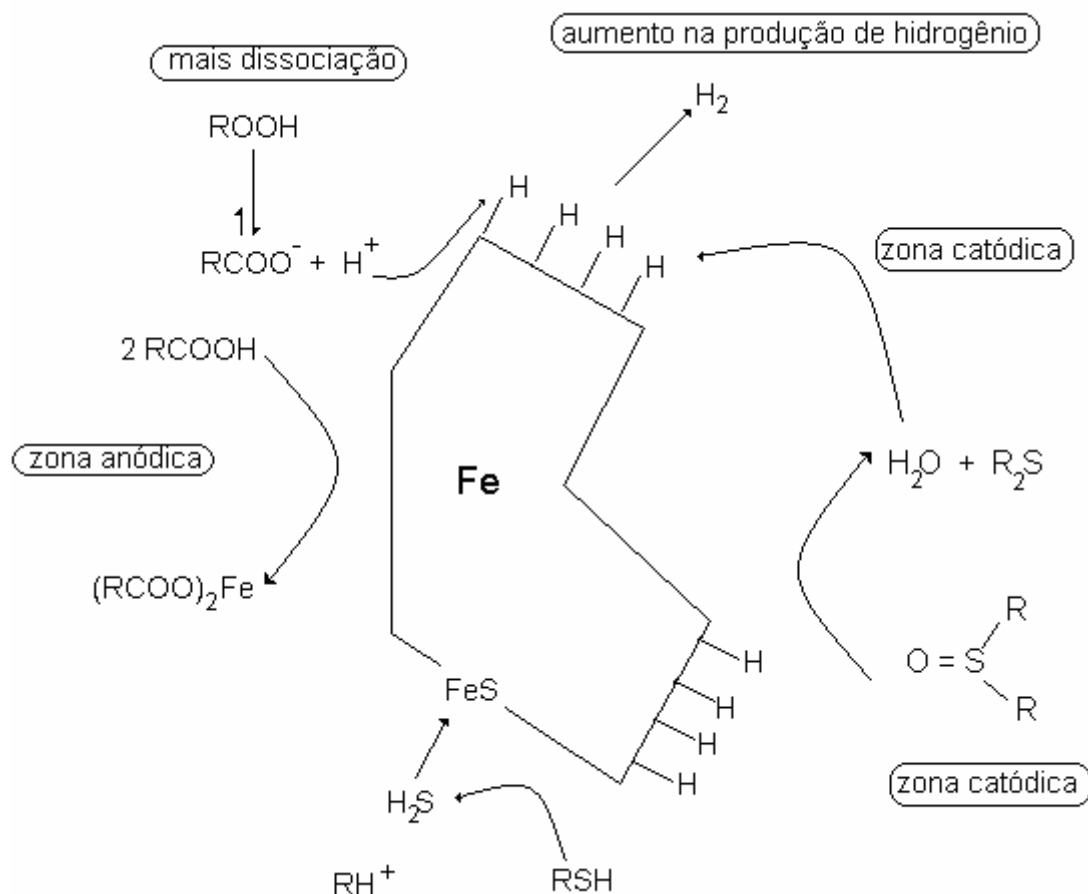


Figura 5: Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica

Independentemente da fonte, a presença de ácidos nos óleos causa corrosão nos equipamentos de refino, sendo a determinação titulométrica do número de acidez total (TAN), o procedimento mais comum para a avaliação da corrosividade. Essa medida indica a

possibilidade de corrosão, mas é insuficiente do ponto de vista quantitativo, porque há óleos pouco corrosivos com número de acidez elevado, assim como o inverso, indicando que a corrosão depende da presença e da natureza de um determinado grupo de ácidos, cuja concentração não é explicitada pelo TAN [81].

Parte da corrosão nas unidades de refinaria é um problema atribuído aos ácidos naftênicos. Assim, embora o mecanismo de ataque da superfície metálica por esse grupo de ácidos não seja suficientemente conhecido, a literatura registra a reação desses ácidos com o ferro, formando naftenatos de ferro. Estes sais são solúveis no óleo e desorvem facilmente da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque ácido. Os naftenatos de ferro podem reagir com ácido sulfídrico, formando sulfeto de ferro e regenerando ácido, o que causa corrosão adicional do ácido, originando um ciclo de processos interligados [3,82,83]. O mecanismo do processo de corrosão, devido aos ácidos naftênicos, é uma questão de destaque a ser aprofundada na área de ciência de materiais [80].

A resistência à corrosão-erosão causadas pela presença de produtos naftênicos, foi avaliada em aço-carbono, aço-carbono aluminizado e aço-carbono com molibdênio [84]. Os resultados desse trabalho indicaram que:

- O aumento da velocidade de fluxo e/ou da temperatura experimental, agravam de modo significativo a corrosão-erosão por ácidos naftênicos, o que pode ser atribuído à acelerada transferência de massa do material resultante da corrosão, bem como por seu rápido afastamento da superfície metálica.

- A resistência à corrosão-erosão naftênica nos materiais, aço-carbono contendo alumínio e/ou molibdênio foi mais alta do que no aço-carbono.

A corrosão e a corrosão-erosão naftênica têm sido investigadas por Wu e colaboradores [84], para avaliação da adição de molibdênio em aços inoxidáveis, com o propósito de aumentar a resistência a esses processos agressivos. Nos trabalhos de Wu e colaboradores [84,85] foram realizados ensaios com a duração de setecentos dias, revelando a efetiva proteção dos revestimentos ao substrato, aço-carbono, por longo tempo de exposição em ambiente de refinaria. Os mesmos autores reportaram que a resistência à corrosão e à corrosão-erosão naftênica é favorecida, porque metais como Cr, Ni, Mn, Mo e seus íons têm menor afinidade do que o Fe ou o Fe^{2+} com $RCOO^-$. Portanto, a presença destes elementos conduz à formação de filmes protetores na superfície do aço, diminuindo a área de Fe exposta e, retardando enormemente a ligação entre o Fe e $RCOO^-$.

2.2.5.1. Relação entre o Teor de Enxofre no Combustível e a Corrosão Naftênica

A medida da quantidade total de enxofre nos combustíveis, nada informa sobre sua reatividade; no entanto, os compostos sulfurados podem inibir, catalisar ou podem ser inertes à ação corrosiva naftênica do aço-carbono [86-89].

A relação entre número de acidez total (TAN), conteúdo de enxofre e atividade corrosiva tem sido tema de várias pesquisas [90,91].

A corrosão nas unidades de destilação, da refinaria Salina Cruz (México), tanto à pressão atmosférica, quanto à pressão reduzida, foi estudada por Georgina e colaboradores [92]. Em acordo com seus resultados, a presença de ácidos naftênicos de baixo peso molecular, associada ao reduzido conteúdo de enxofre, podem estar na origem dos processos de corrosão. Contudo, os autores ressaltam a necessidade da avaliação de outros fatores, como o conteúdo de sais e/ou a metalurgia do material do equipamento.

O efeito dos compostos sulfurados na corrosão, relacionada com os ácidos naftênicos, envolve redução por prótons gerados no processo corrosivo. Quando o produto de redução é o H_2S , há formação de uma camada protetora de FeS , a qual previne do ataque naftênico. Porém, quando o produto de redução é a H_2O , a dissociação do ácido torna-se possível e intensifica a reação catódica, promovendo severa corrosão naftênica [83].

A elucidação da estrutura (número de anéis e de carbonos e sua distribuição nas moléculas) dos ácidos naftênicos tem sido muito pesquisada, porque a corrosividade naftênica, assim como, o efeito tóxico ambiental dependem do tipo e tamanho da estrutura destes ácidos [4,15,30,88].

2.2.6. Técnicas de Extração e Análise de Ácidos Naftênicos em Combustíveis Fósseis

A análise dos ácidos naftênicos necessita de um fracionamento prévio, que inclui várias etapas. A escolha dessas etapas, normalmente, depende das condições de trabalho disponíveis e da otimização das técnicas.

A natureza ácida do composto de interesse permite sua remoção da matriz através de extração líquido-líquido (ELL), utilizando soluções alcalinas ou amoniacais. Seifert e colaboradores [12,93,94] fizeram uso exaustivo dessa técnica

extrativa, necessitando vários quilogramas de amostra e litros de solvente. Chun Chi Lo e colaboradores [95] utilizaram a ELL para extrair ácidos naftênicos da água do lago Mildred, o pH das amostras foi ajustado para 12 com NaOH, os compostos básicos e neutros foram removidos por extração com diclorometano (DCM). Após, a solução aquosa foi acidificada até pH 2 com ácido sulfúrico 12 M e, o precipitado, com a maioria dos ácidos naftênicos, foi removido com DCM.

Ácidos naftênicos foram retirados de óleos das minas de areia betumosa, em Alberta [10,67,96-98], utilizando digestão com NaOH e água morna (50-80°C). Segundo Jivraj e colaboradores [99] para extrair os ácidos naftênicos do óleo da areia de Atabasca, as amostras foram centrifugadas ou filtradas para remoção do material particulado, após, o sobrenadante dessa etapa preparatória foi acidificado e extraído com DCM em água, na razão um para dois, em volume. O extrato orgânico resultante dessa etapa foi evaporado até *secura*, reconstituído em água e submetido à ultracentrifugação, para separação das moléculas de baixo peso molecular (AN), das moléculas de alto peso molecular (outros compostos). Vincent Rogers e colaboradores [38] adaptaram a técnica extrativa de Jivraj [98], para a extração dos ácidos naftênicos dos depósitos de águas residuárias resultantes dos processos de extração do betume do óleo das areias de Atabasca (**Figura 6**).

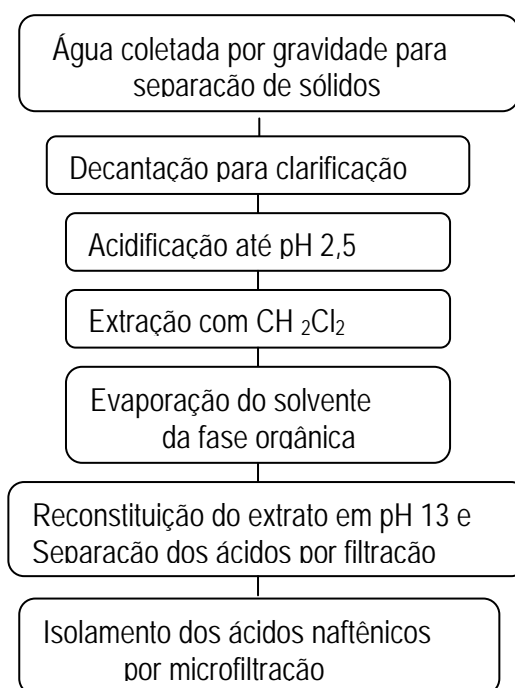


Figura 6. Esquema de extração proposto por Vincent V. Rogers [38]

O procedimento de extração utilizado por Tomaczyk e Winans [100] em uma amostra de óleo de San Joaquin (Califórnia), é uma versão modificada do método de Seifert e Howells [101]. Nessa adaptação foram usados 45 g de amostra dissolvidos em 67 g de isopentano, seguida de dez extrações com uma solução alcalina a 1% (em massa) de NaOH em etanol/água a 70% (em volume) e por duas lavagens com etanol a 70% (em volume). Após, o extrato foi centrifugado, sendo a camada aquosa separada por decantação para separação de sólidos e acidificada (em banho de gelo). A solução acidificada foi extraída com éter etílico, lavada com água destilada, seca com sulfato de magnésio, filtrada e evaporada até *secura*.

Contudo, a extração líquido-líquido viabiliza a formação de emulsões estáveis, envolve a manipulação de grandes quantidades de solvente e necessita de longos tempos de extração, motivando a busca de alternativas menos trabalhosas, menos poluentes e mais eficazes [9,12].

A extração cáustica é padrão na indústria, embora processos não cáusticos para recuperação dos ácidos naftênicos dos destilados do petróleo venham sendo empregados, mas não comercializados. Estes processos incluem o uso de amônia, trietilenoglicol, resina de troca iônica e zeolita aluminossilicato [102].

Métodos preparativos, reproduzíveis, utilizando extração em fase sólida (SPE), para concentração de ácidos naftênicos e redução de interferentes presentes em amostras de água, bem como utilizando volumes, relativamente pequenos, de solvente têm sido reportados [103].

Nascimento e colaboradores [104] isolaram ácidos carboxílicos, de petróleo da bacia de Campos, utilizando o método descrito por McCarthy e Duthie [11], adaptado por Ramljak [105] e Schmitter [106]. Nesse método 20 g de óleo foram extraídas, de forma contínua, em coluna de vidro (6 cm x 50 cm) contendo 200 g de sílica gel (ativada a 400°C, tratada com KOH (25 g) em isopropanol (400 mL) a 50°C por 1 h, seguida de lavagem com éter etílico e diclorometano). Os hidrocarbonetos foram extraídos com diclorometano (500 mL, 4h de refluxo) e, os ácidos com éter etílico/ácido fórmico (8/2, 1000 mL, 8 h de refluxo).

Mazeas e Budzinski [107] utilizaram colunas com alumina e sílica, seqüencialmente, para separar hidrocarbonetos aromáticos de sedimentos marinhos e de petróleo, obtendo boa reprodutibilidade.

Headley e colaboradores [103] usaram um polímero, a base de poliestireno, na pré-concentração dos ácidos naftênicos em amostras de águas contaminadas, promovendo a eluição com acetonitrila.

A adsorção quantitativa de ácidos naftênicos em zeolitas, aluminossilicatos e sílica gel, tem sido registrada como uma opção razoável para separá-los da matriz que os contém [26,106].

Vários autores têm utilizado a sílica, na sua composição original, para cromatografia líquida preparativa (CLP) ou em batelada [108], como material adsorativo para fracionar derivados de petróleo. A sílica modificada, como por exemplo a aminopropilsílica, cuja aplicação é sugerida por Qian [109], também tem sido empregada, com bons resultados. Kuangnan Qian e colaboradores extraíram a fração ácida em acordo com o esquema apresentado na **Figura 7**.

A literatura registra o trabalho de vários autores [11,93,94,105,109-113], que têm utilizado material adsorativo, para fracionar matrizes combustíveis ou seus derivados. Uma das alternativas é o uso de sílica modificada com KOH, a qual foi utilizada por McCarthy e Duthie [11] e modificada por Jean-Marie Schmitter [106] em sua tese de doutorado. O material adsorvente é colocado em um sistema semelhante ao Soxhlet para obtenção de frações de diferentes polaridades. O sistema economiza solvente e tempo, além de minimizar a intervenção do operador.

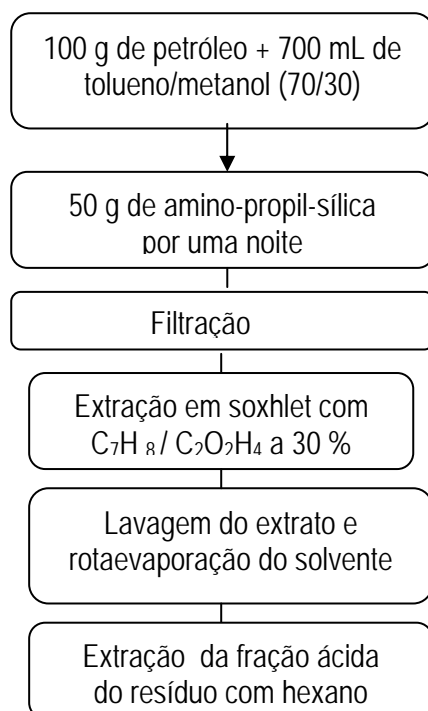


Figura 7. Esquema de extração proposto por Kuangnan Qian [109,110].

Um esquema da coluna de extração de ácidos usada por Schmitter está apresentado na **Figura 8**.

Vários materiais são propostos na literatura para retirar os ácidos naftênicos e outros compostos de sua matriz de origem, entre eles, as resinas de troca iônica [26,35,81,93,94,114-116]. Gaikar [26], citando outros autores, sugere que é melhor utilizar técnicas adsorptivas para separar analitos presentes em baixas concentrações nas amostras. O mesmo autor, estudando a adsorção de ácidos naftênicos em três materiais, registrou baixa capacidade de adsorção para zeólita Na-X, moderada capacidade de adsorção para o poli (4-vinilpiridina) e para a bentonita, alta capacidade para resina de troca iônica. Em seqüência, sugere que a interação entre o soluto e o grupo amino da resina é do tipo ácido-base, a qual pode ser expressa pela seqüência mostrada na **Figura 9**.

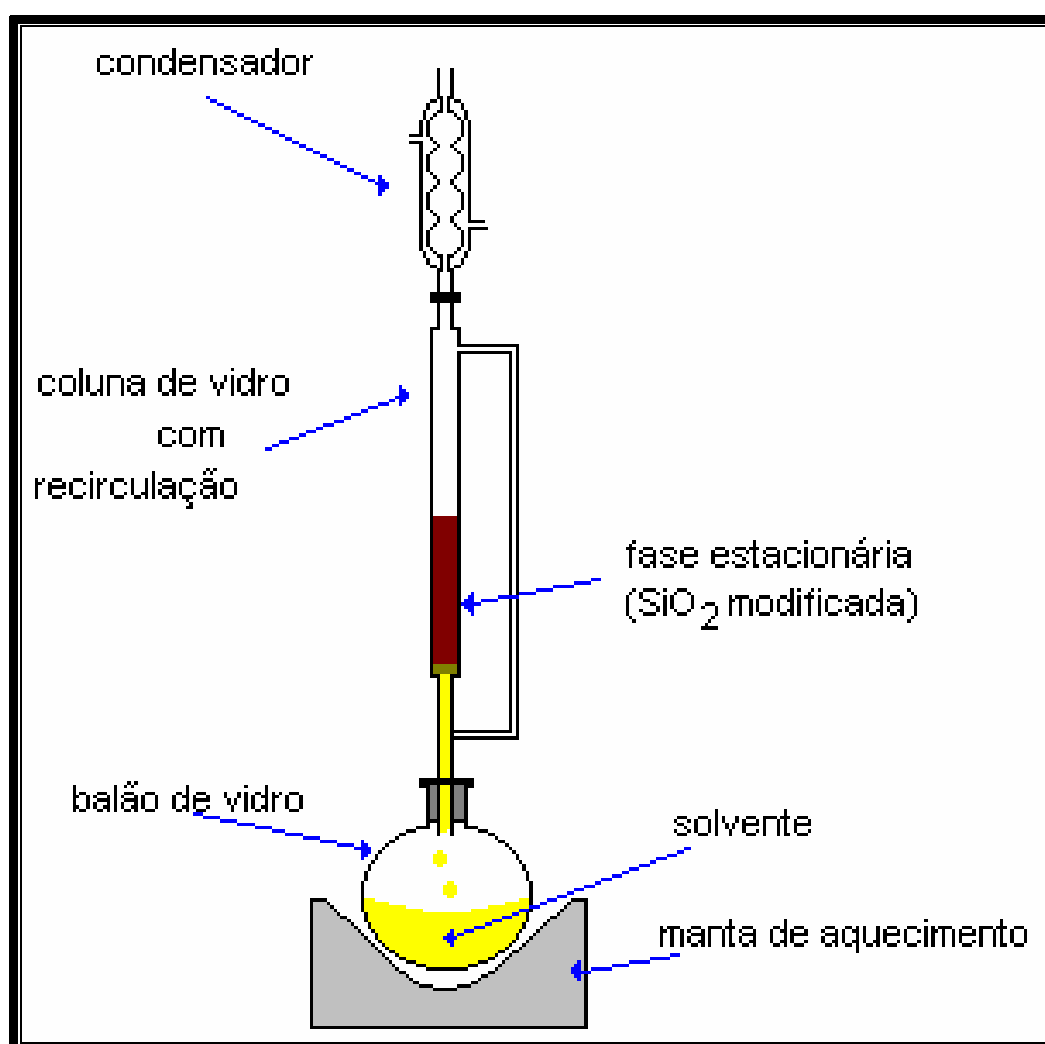


Figura 8: Esquema da coluna de extração de ácidos desenvolvida por Schmitter [106].

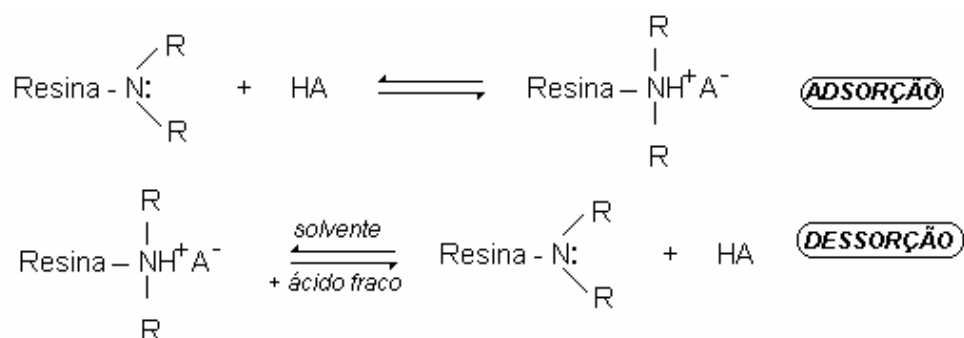


Figura 9. Reações envolvidas no processo de adsorção/dessorção na resina de troca iônica

Gaikar [26] concluiu que a capacidade de adsorção na resina deve-se, provavelmente, a porosidade e acessibilidade do grupo funcional. Sendo governada pela resistência difusional interna e pela dependência com a concentração.

Altgelt, K. H. e Gouw, T. H. (1975), citados por Shimitter [106] acrescentaram à extração com resina de troca iônica executada por Jewel, D. M. [115] a cromatografia por permeação em gel para separar os ácidos de fenóis, carbazóis e amidas, não retidos pela resina.

Seifert [93,94] utilizando resina de troca iônica fortemente básica e fracamente básica, após a extração líquido-líquido, conseguiu pré-fracionar óleo cru da Califórnia e obteve frações com conteúdo de ácido em torno de 1%.

Jones e colaboradores [35] registraram baixas recuperações para ácidos leves, fazendo uso de resina fracamente básica no processo de separação da fração ácida de petróleo, mas os mesmos resultados não são verificados para os ácidos de peso molecular médio e mais pesados.

Miwa e colaboradores [117] desenvolveram um método de extração e quantificação de ácidos baseado na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com um processo de derivatização com 2-nitrofenilhidrazida, em soluções aquosas. Clemente e colaboradores [79] adaptaram este método para monitorar a biodegradação de ácidos naftênicos por bactérias em laboratório.

A literatura registra a ausência de um método de rotina ou mais recomendado para analisar ácidos naftênicos, provavelmente devido à complexidade das fontes e das misturas desses ácidos [118].

A espectroscopia, na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi usada para a avaliação prévia da concentração de ácidos naftênicos em amostras de água, contaminada pelo processo de extração do óleo da areia em Atabasca. Amostras de ácidos naftênicos comerciais, foram preparadas para obter a curva de calibração, sendo registradas as absorvâncias de 1743 cm^{-1} (monômeros) e 1706 cm^{-1} (dímeros) [96- 99].

Tin-Wing Yen e colaboradores [119], dispendo de 58 amostras de água contendo ácidos naftênicos, compararam os resultados obtidos por FT-IR e HPLC. Os ácidos, ciclohexanobutírico, trans -1,4 – pentilciclohexanocarboxílico, láurico, palmítico, esteárico e o 5β -colânico, foram utilizados como padrões. A conclusão desse trabalho indicou o método usando HPLC como mais eficiente, pois a

preparação da amostra foi mais rápida, necessitou menores volumes de solvente e, a análise automatizada requereu menos tempo. Entretanto, devido à complexidade das amostras de ácidos naftênicos, muitos compostos derivatizados eluíram da coluna e foram registrados como picos não resolvidos. Outros pesquisadores têm derivatizado os ácidos para seus ésteres e, os analisam por cromatografia em fase gasosa [35,113].

Uma variedade de métodos espectrométricos tem sido utilizada, como principal ferramenta, na obtenção de dados sobre a estrutura de ácidos naftênicos [93,94,118]. Os métodos de ionização incluem impacto eletrônico [14,16,35,93,94], bombardeamento atômico rápido [34], ionização química [40,119], ionização química a pressão atmosférica [109], ionização/dessorção da matriz assistida a laser [120], ionização de campo [110] e ionização eletrospray [95,118].

A literatura cita os métodos suaves de ionização, ou a geração de compostos estáveis à ionização, para que sejam obtidos resultados capazes de fornecer informações elucidativas a respeito dos ácidos naftênicos. Os resultados obtidos por Holowenko e colaboradores [97], utilizando GC/EI-MS na análise de t-BDMS derivados de ácidos naftênicos, são semelhantes aos publicados por Chun Chi Lo e colaboradores [95] com ionização eletrospray.

Entre as técnicas utilizadas para a análise de ácidos naftênicos, assim como para outras classes de constituintes de óleos crus, a cromatografia em fase gasosa (GC) aparece como a técnica mais citada [26,35,118-122]. Apesar do desenvolvimento da GC e de novos detectores, a composição heterogênea dos ácidos naftênicos dificulta a sua caracterização por técnicas cromatográficas comuns, pois pequenas quantidades de uma grande variedade de ácidos são encontradas em qualquer amostra extraída de petróleo e derivados [16]. O acoplamento da cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC/MS) permite a identificação e a quantificação destes compostos, através da combinação dos tempos de retenção e espectros de massas [14,16,35,121-123].

Uma vez identificado o perfil cromatográfico dos componentes da amostra e, havendo a certeza da identidade dos compostos, a cromatografia em fase gasosa acoplada com detector de ionização em chama (GC/FID) também permite a quantificação dos compostos.

Vários autores têm utilizado essa ferramenta analítica (GC) para analisar os ácidos naftênicos [11,14,16,35,43,119-123,125,126]. Aplicando a GC em amostras de óleos biodegradados e não biodegradados do Mar do Norte, Jones e colaboradores [35] encontraram os ácidos n-parafínicos com 16 e 18 átomos de carbono na molécula nos óleos não biodegradados e não os encontraram nos óleos biodegradados.

Shen [14] utilizou GC/MS para identificar ácidos carboxílicos em amostras de petróleo e fez a quantificação do metil oleato, na mesma amostra, monitorando o íon m/z 296.

Trabalhando com GC/MS, St. John e colaboradores [16] demonstraram as diferenças entre as composições de duas fontes comerciais de ácidos naftênicos. Usando técnica semelhante, Holowenko e colaboradores [97] observaram diferenças nas composições de ácidos extraídos de duas fontes diferentes de combustíveis fósseis.

Dentre as dificuldades encontradas na separação dos ácidos naftênicos da matriz, podem-se citar:

- ✓ - os ácidos naftênicos são compostos de caráter emulsificante [9,11,12,15];
- ✓ - encontram-se em pequenas quantidades em complexa matriz, que é o petróleo [8,9,12];
- ✓ - apresentam fragmentação extensiva das moléculas alifáticas, limitando a informação sobre sua estrutura e massa molecular [16];
- ✓ - é preciso derivatizá-los para poder analisá-los via GC/FID e GC/MS [11,14,16,93,94,97,98].

Os métodos de análise que usam a etapa de metilação, para obter ésteres dos ácidos carboxílicos, geram derivados de elevadas massas moleculares, os quais produzem íons radicais muito instáveis, conduzindo à perda de informação quanto à massa molecular do composto [35].

Alguns autores têm contornado este problema, derivatizando os ácidos com agentes que formem compostos, cujos íons moleculares, sejam mais estáveis. St. John [16], Holowenko [97], entre outros, registraram que os derivados dos ácidos naftênicos com N-metil-N-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida (TBDMS-TFA) apresentam uma estrutura relativamente estável, produzindo pequena fragmentação durante a análise via GC/MS com ionização por impacto eletrônico (EI).

A literatura cita como melhor opção, as técnicas de ionização mais brandas associadas à cromatografia em fase gasosa para caracterização de componentes do petróleo, como a ionização química (CI), espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI) [38], ionização de campo (FI) e espectrometria de massas com tempo do voo (TOF) [110].

Dzidic e colaboradores [40] desenvolveram uma técnica utilizando ionização química com trifluoreto de nitrogênio e espectrometria de massas (CI-MS) para caracterizar ácidos naftênicos. Nesta técnica, somente um íon simples é formado (RCOO^-) para cada ácido presente, reduzindo significativamente a complexidade do espectro. O íon representa a massa molecular do composto menos uma unidade. Porém, a CI-MS não é comumente usada na maioria dos laboratórios analíticos porque ainda implica em exaustivo investimento técnico [16].

Uma alternativa à CI-MS para análise de misturas de ácidos naftênicos pode ser o sistema GC-EI-MSD (cromatografia em fase gasosa com ionização por impacto de elétrons e detector de espectrometria de massas) [16]. A referida técnica é baseada na análise de ésteres naftênicos de terc-butildimetilsilil (t-BDMS) derivados dos ácidos naftênicos. Os ésteres naftênicos de t-BDMS são obtidos pela reação do N-metil-N-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida com o hidrogênio ácido dos ácidos carboxílicos. Para cada hidrogênio substituído, o grupo t-BDMS adiciona 114 unidades na massa molecular. O derivado é muito estável e tem sido citado, como uma boa opção para aumentar a resolução e sensibilidade em análises cromatográficas difíceis [127,128]. A seleção do agente derivatizante deve-se à proeminência do pico base $[\text{M}-\text{SiC}_2\text{H}_6]^+$ registrado [16], cujo valor possibilita determinar a massa molecular do analito. A partir desse dado e com auxílio da literatura, é possível prever o número de carbonos e de anéis, nas estruturas dos compostos de interesse.

Barrow e colaboradores [129] registraram resultados que possibilitam a caracterização de ácidos naftênicos em amostras de óleos crus, utilizando FTICRMS (*Negative Ion Mode Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance* – espectrometria de massas com ressonância ciclotron iônica e transformada de Fourier no modo íon negativo). Os autores justificam os bons resultados, através da técnica de ionização, a qual não gera fragmentação, reduzindo a complexidade do espectro de massas. Portanto, ocorre somente a detecção das espécies moleculares.

Uma nova técnica de separação e análise espectrométrica foi desenvolvida por Gabryelski e colaboradores [130], para caracterizar ácidos naftênicos de amostras comerciais e naturais. A referida técnica é denominada de ESI-FAIMS-MS e consta de ESI (*electrospray ionization* – ionização por eletrospray), FAI (*high-field asymmetric wave-form ion mobility* – mobilidade iônica de forma de onda assimétrica de alto campo) acoplada com espectrometria de massas (quadrupolo) e espectrometria de massa seqüencial (tempo de voo). A separação de íons na fase gasosa é baseada na diferença relativa a mobilidade iônica em campos elétricos de baixa e alta intensidade. O mecanismo de separação depende mais da estrutura do íon (incluindo momento dipolar e polaridade) do que do tamanho do íon. A quantificação e seletividade desta técnica são atribuídas à espectrometria de massas de baixa resolução (quadrupolo), enquanto a identificação é feita pela espectrometria de massas seqüencial com detecção por tempo de voo. A maior desvantagem da técnica está no elevado preço dos equipamentos envolvidos.

O surgimento da cromatografia bidimensional abrangente (GCXGC) no início de 1990 [131] impulsionou enormemente o grau de separação cromatográfica para misturas complexas. Usando o espectrômetro de massas de tempo de voo como técnica de detecção para o sistema GCXGC é possível obter mais de 500 espectros de massa por segundo, resolvendo de forma única os chamados “picos não resolvidos” ou UCM (*unresolved complex mixture*) típicos de extratos de derivados de petróleo [62,113,16,132]. Hao e colaboradores [133] desenvolveram um procedimento baseado na extração alcalina, seguida da esterificação com metanol catalisada por BF_3 e análise via GCXGC/TOFMS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo) para o estudo de ácidos naftênicos comerciais e para ácidos extraídos de resíduos do processo de obtenção de óleo a partir da areia de Atabasca. O estudo demonstrou que a técnica é poderosa para a identificação da origem dos ácidos naftênicos. Entretanto, a técnica de GCXGC/TOFMS em si, pode não ser suficiente para caracterizar cada ácido individualmente, necessitando de um potente software para a resolução dos picos, especialmente pela grande quantidade de isômeros existente na mistura, o que a torna extremamente cara.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Amostras e Reagentes Utilizados

Para o desenvolvimento do método analítico foram utilizados padrões de ácidos naftênicos puros, mistura de ésteres de ácidos lineares não ramificados, mistura de ácidos naftênicos e amostras de gasóleo pesado – GOP.

A amostra de gasóleo, derivada do petróleo Marlim (bacia de Campos, RJ), foi fornecida pela Petrobrás. A amostra de GOP (corte de 383 °C a 566 °C) foi recebida e mantida em frascos de vidro âmbar, com tampa de vidro, para evitar contaminação por ftalato e decomposição fotolítica. A amostra foi previamente caracterizada pela Petrobrás, apresentando número de acidez total (TAN) igual a 0,15 mg KOH g⁻¹ (determinação feita pelos laboratórios do CENPES/Petrobrás).

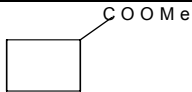
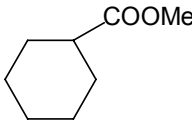
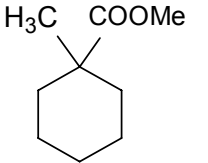
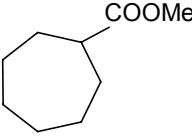
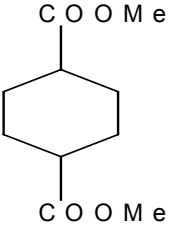
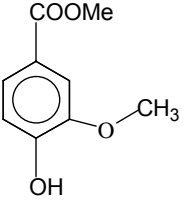
Os ésteres de ácidos lineares não ramificados, os padrões de ácidos naftênicos e a bifenila (usada como padrão interno) foram adquiridos da Aldrich. Uma mistura comercial de ácidos naftênicos foi gentilmente cedida pela empresa Merichem (Merichem's Process Technology, Houston, Texas, USA, <http://www.merichem.com>)

Os derivatizantes, metanol com 14% em volume de BF₃ (MBF₃) e N-metil-n-(terc.-butildimetilisilil) trifluoracetamida foram adquiridos da Sigma (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) bem como as resinas Amberlyst A21 e A27, a alumina neutra (70 - 230 mesh ASTM) e a sílica (70 - 230 mesh ASTM).

Os demais reagentes e solventes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau p.a., marca Merck (Merck & Co., Inc., Darmstadt, Alemanha), sendo os solventes bidestilados. Os gases necessários ao andamento do trabalho, com 99,99% de pureza, foram adquiridos da empresa White Martins.

Na **Tabela I** a estrutura e peso molecular dos ésteres metílicos dos ácidos naftênicos padrões e na **Tabela II** a estrutura, peso molecular e a massa do íon ($M+57$), que é o pico base no espectro de massas dos t-BDMS derivatizados de cada ácido padrão usado. A **Tabela III** apresenta as principais características das resinas Amberlyst A21 e A27.

Tabela I. Estrutura e peso molecular dos ésteres metílicos dos ácidos naftênicos padrões e íons principais na fragmentação de cada composto.

NOME	ÉSTER DO COMPOSTO	MASSA MOLAR	ÍONS
1. ácido ciclobutanóico		114	83
2. ácido ciclohexanóico		142	87
3. ácido 1- metil-1- ciclohexanóico		156	97
4. ácido cicloheptanóico		156	113
5. ácido 1,4-ciclohexanodióico		200	81
6. ácido 4-hidróxi-3-metoxibenzóico		182	151

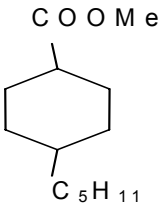
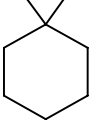
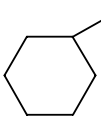
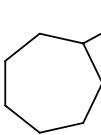
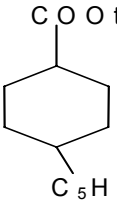
7. ácido trans-4-pentil-ciclohexanóico		212	109
8. ácido docosanóico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOCH}_3$	354	74 87

Tabela II. Estrutura e peso molecular dos ésteres t-BDMS dos ácidos naftênicos padrões e íons correspondentes ao pico principal.

NOME	ÉSTER DO COMPOSTO	MASSA MOLAR ÁCIDO	ÍONS M+57
1. ácido 1- metil-1- ciclohexanóico	H_3C COOt-BDMS 	142	199
2. ácido ciclohexanóico		128	185
3. ácido cicloheptanóico		142	199
4. ácido dodecanóico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOt-BDMS}$	200	257
5. ácido trans-4-pentil-ciclohexanóico		198	255
6. ácido octadecanóico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOt-BDMS}$	284	341
7. ácido docosanóico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} \text{COOt-BDMS}$	340	397

3.1.1. Limpeza da vidraria

A vidraria foi lavada com água e detergente, enxaguada com água destilada, após com acetona e, finalmente com n-hexano. Após esta etapa foi colocada em

forno a 300 °C por 30 minutos. Toda a vidraria foi envolvida com papel alumínio para evitar contaminação.

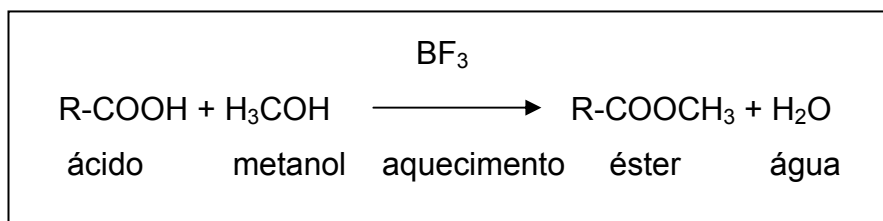
Tabela III. Características das resinas Amberlyst A21 e A27

Características	Amberlyst A21	Amberlyst A27
Grupo funcional	amino terciário	-N(CH ₃) ₂ H ⁺ Cl ⁻
Área superficial	35 m ² g ⁻¹	65 m ² g ⁻¹
Capacidade de troca	46 meq g ⁻¹	2,6 meq g ⁻¹

3.2 Derivatização

3.2.1 Derivatização com Metanol/BF₃

A fração ácida obtida nos diferentes processos de extração foi dissolvida em aproximadamente 1 mL de diclorometano. A esta fração adicionaram-se 2 mL BF₃/metanol 14% v/v (14% v/v de BF₃ em metanol) e a seguir, a amostra foi aquecida em banho-maria (50-60°) por uma hora e meia. A reação correspondente a este procedimento está representada pela equação na **Figura 10**.

**Figura 10.** Reação de esterificação de um ácido orgânico.

A fração derivatizada foi transferida para um frasco contendo 10 mL de H₂O destilada e foi extraída por três vezes com 3 mL de éter de petróleo. Procedeu-se à evaporação do solvente desse extrato até aproximadamente 100 µL com N₂ seco. O extrato foi purificado através da passagem do mesmo em uma mini-coluna de vidro contendo 1 g de sílica condicionada com hexano. Os interferentes foram eluídos com hexano (4 mL) e os ésteres metílicos eluíram com 10 mL de hexano/DCM 6:4 v/v.

Esse procedimento também foi utilizado para a derivatização de 1 mL das soluções estoque dos padrões, excluindo-se a etapa de extração na coluna de sílica.

3.2.2 Derivatização com N-metil-n-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida (TBDMSTFA).

O derivatizante foi transferido do frasco de origem para o frasco de armazenamento sob atmosfera de argônio e armazenado sem entrar em contato com o ar sob temperatura de refrigeração.

A derivatização foi feita adicionando TBDMSTFA à amostra na razão 1:5 em volume. Após, as amostras foram aquecidas a 50 °C (banho de água), para garantir a formação dos terc-butildimetilsilil (t-BDMS) ésteres dos ácidos.

Os padrões, as misturas sintéticas, a amostra comercial da Merichem e as frações ácidas do GOP, foram derivatizadas com N-metil-n-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida.

Os compostos t-BDMS derivados dos ácidos fragmentam-se conforme o esquema apresentado na **Figura 11**.

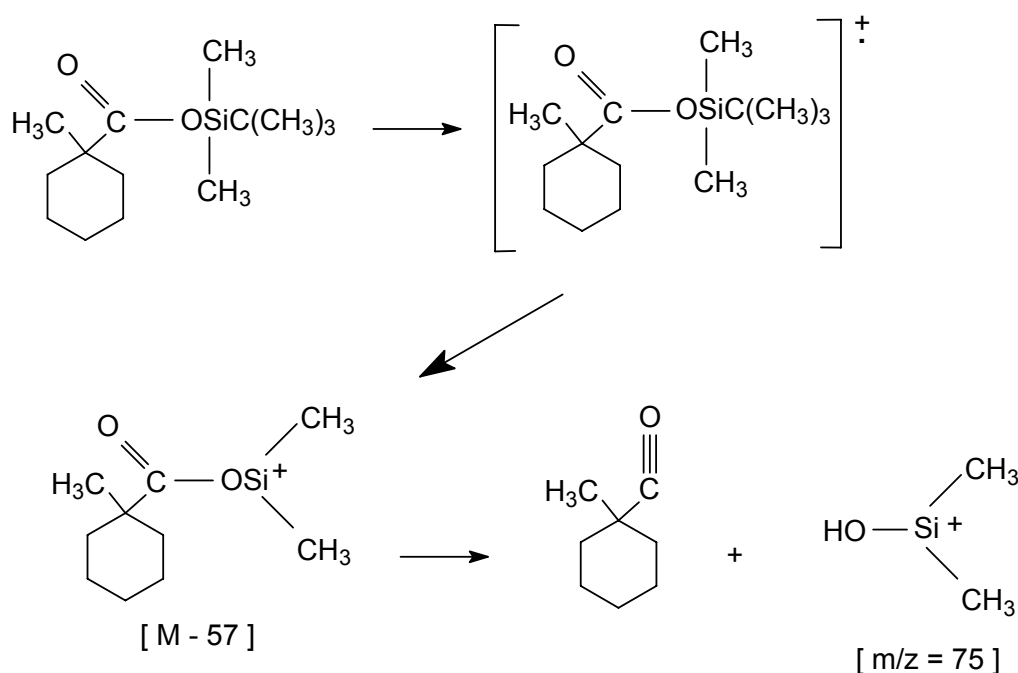


Figura 11: Esquema geral para a fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil – ciclohexanóico

Conforme exemplificado na **Figura 11**, a formação do pico base ocorre pela subtração de 57 unidades, correspondentes ao radical terc-butil e resultando o íon $[M-SiC_2H_6]^+$ ou $[M-57]^+$, muito estável, representado pelo maior pico. O valor do pico

base varia em acordo com o número de carbonos e o número **z**, o que pode ser acompanhado através da **Tabela IV**.

Tabela IV. Picos bases esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA (16)

Nº Carbonos	Número Z						
	0	-2	-4	-6	-8	-10	-12
6	173	171	169	167	165	163	161
7	187	185	183	181	179	177	175
8	201	199	197	195	193	191	189
9	215	213	211	209	207	205	203
10	229	227	225	223	221	219	217
11	243	241	239	237	235	233	231
12	257	255	253	251	249	247	245
13	271	269	267	265	263	261	259
14	285	283	281	279	277	275	273
15	299	297	295	293	291	289	287
16	313	311	309	307	305	303	301
17	327	325	323	321	319	317	315
18	341	339	337	335	333	331	329
19	355	353	351	349	347	345	343
20	369	367	365	363	361	359	357
21	383	381	379	377	375	373	371
22	397	395	393	391	389	387	385
23	411	409	407	405	403	401	399
24	425	423	421	419	417	415	413
25	439	437	435	433	431	429	427
26	453	451	449	447	445	443	441
27	467	465	463	461	459	457	455
28	481	479	477	475	473	471	469
29	495	493	491	489	487	485	483
30	509	507	505	503	501	499	497
31	523	521	519	517	515	513	511
32	537	535	533	531	529	527	525

33	551	549	547	545	543	541	539
-----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

Células marcadas não representam teoricamente ácidos naftênicos.

3.3 Preparo das Soluções Padrão para Injeção no GC/FID e GC/MS

Soluções estoque de cada padrão cromatográfico foram preparadas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em uma mistura de 6:4 hexano:diclorometano (em volume). Para as análises por GC/FID e por GC/MSD preparam-se soluções com a mistura de cada um dos ésteres desses padrões nas concentrações de 50, 100, 150, 200 e 250 mg L⁻¹ em diclorometano. Estas soluções foram analisadas cromatograficamente, após a adição de 50 mg L⁻¹ de bifenila como padrão interno.

Os padrões foram esterificados isoladamente com Metanol/BF₃ e analisados um a um por GC/MS para avaliar sua pureza e a extensão da reação de esterificação, bem como para fazer a identificação dos principais íons presentes no padrão de fragmentação dos ésteres naftênicos. Em paralelo, o controle da esterificação foi conduzido por espectroscopia no infravermelho. Os ácidos naftênicos comerciais apresentam dois picos de interesse: 1743 cm⁻¹ para monômeros e 1706 cm⁻¹ para dímeros. Os ácidos carboxílicos apresentam uma variação de 1700 a 1750 cm⁻¹ para monômeros e de 1700 a 1715 cm⁻¹ para dímeros [10].

Para a análise via GC/MS dos t-BDMS derivados dos ácidos utilizados como padrões, foram preparadas soluções estoque de cada padrão cromatográfico na concentração de 1000 mg L⁻¹ em diclorometano.

3.4 Procedimentos de Extração

Os ácidos naftênicos foram extraídos da amostra de gasóleo empregando os procedimentos: extração líquido-líquido (ELL), cromatografia líquida preparativa em colunas de sílica (SIL), de resina A21 e de resina A27 e ELL seguida de extração em fase sólida (SPE) com resina A27 e dessorção em ultra-som (US). Os procedimentos foram feitos para amostras não marcadas (puras) e marcadas (amostras com adição de padrões).

3.4.1 Extração Líquido-Líquido

Para a extração líquido-líquido adaptou-se a metodologia descrita por Seifert [12], conforme fluxograma apresentado na **Figura 12**.

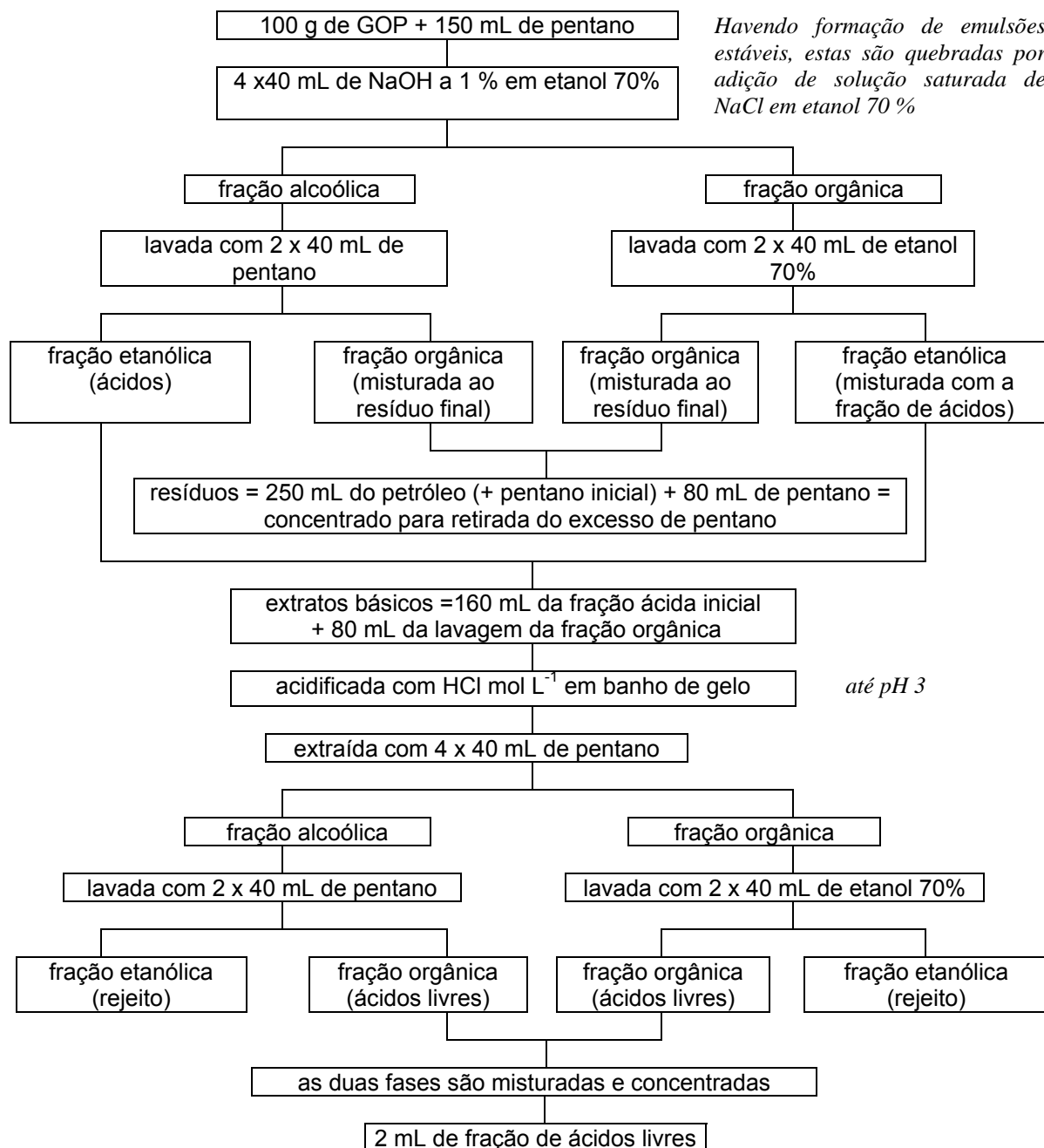


Figura 12. Esquema geral para a extração líquido-líquido

3.4.2 Cromatografia líquida preparativa

A cromatografia líquida preparativa (CLP) utilizando como fase sólida a sílica neutra foi executada através de uma pequena modificação do método desenvolvido por Shiraishi e colaboradores [134]. Trinta gramas de óxido de silício neutro previamente ativado a 400°C por 12 horas e empacotada em coluna de vidro (diâmetro interno 15 mm; comprimento de 520 mm). Aproximadamente 1,0 g da amostra (GOP) foi dissolvida em um volume mínimo de CH₂Cl₂ e colocado no topo da coluna. Os compostos saturados foram primeiro coletados por eluição com n-hexano (25 mL). Os compostos aromáticos e sulfurados foram então desorvidos por eluição com n-hexano/diclorometano (60:40, v/v, 25 mL). Os compostos nitrogenados foram eluídos com diclorometano (50 mL) e a fração de maior polaridade com metanol (50 mL). O esquema de eluição e as classes de compostos separados estão apresentados na **Figura 13**.

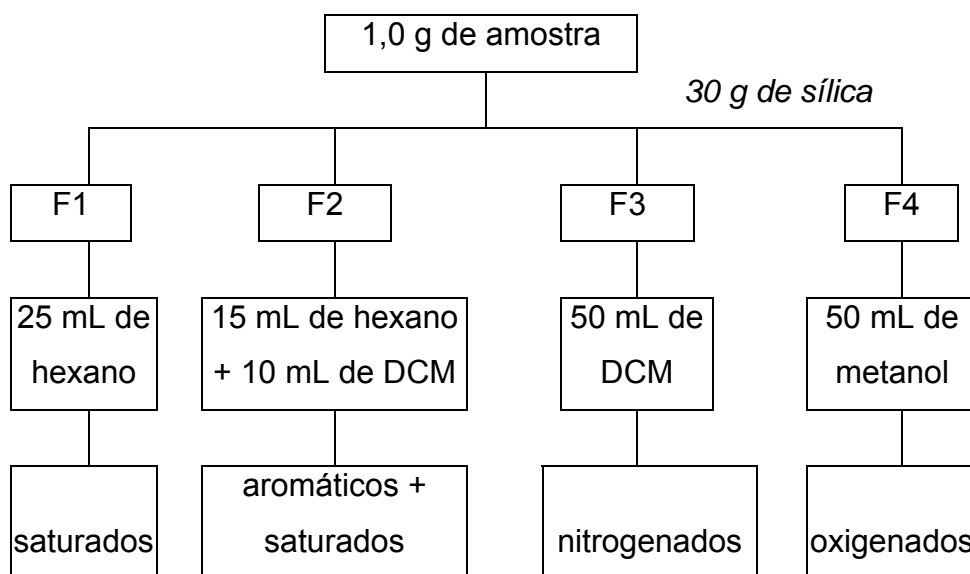


Figura 13. Esquema geral do fracionamento por cromatografia líquida em sílica

3.4.3 Cromatografia líquida de troca iônica

3.4.3.1 Preparo das Resinas A21 e A 27

Para cada utilização, 10 g de resina foram ativados com 50 mL de uma solução 5% (em volume) de NH_4OH em metanol. As amostras de resina foram agitadas manualmente por 5 min, deixadas em repouso por mais 5 min, lavadas com 25 mL de metanol e após com água deionizada até pH 7. A resina foi finalmente lavada com 25 mL de hexano e 25 mL de acetona, os quais foram evaporados até secura. As amostras de resina ficaram armazenadas, em dessecador, pelo prazo máximo de 21 dias. O empacotamento da coluna foi conduzido com 30 - 40 mL de n-hexano em uma coluna de vidro (14 mm x 230 mm).

3.4.3.2 Procedimento de extração com as resinas A21 e A27

A extração dos ácidos naftênicos por cromatografia de troca iônica, com as resinas A21 e A27, foi feita em acordo com o seguinte procedimento: 1,00 - 2,00 g de amostra (gasóleo pesado **GOP**) foram colocados na coluna de vidro (14 mm x 230 mm), previamente empacotada com aproximadamente 10 g de resina. Após adsorção da amostra, os interferentes foram removidos por eluição em 80 mL de n-hexano, seguidos de 80 mL de diclorometano. O solvente residual foi removido por evaporação até a secura. A eluição da fração ácida ocorreu com 55 mL de éter etílico contendo 2% v/v de ácido fórmico. O solvente dessa eluição foi removido por rota vapor e a fração ácida foi derivatizada conforme descrito no item 3.2.

A **Figura 14** mostra o esquema do fracionamento utilizando as resinas A21 e A27, incluindo a etapa de derivatização.

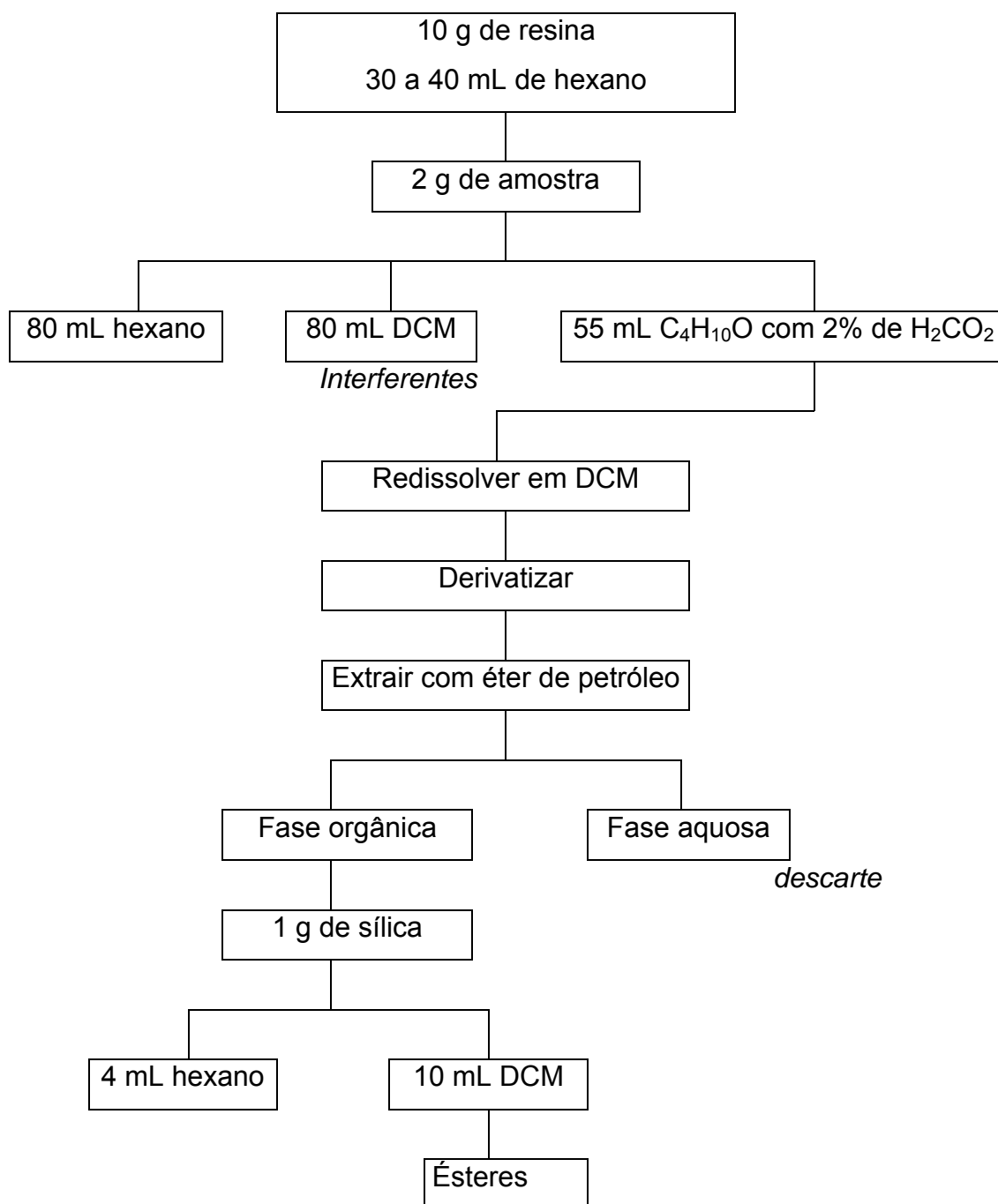


Figura 14. Esquema geral do procedimento de extração usando resinas de troca iônica

3.4.4 Procedimento de extração em fase sólida SPE com resina A27 e dessorção por ultra-som (US)

A extração líquido-líquido foi executada em acordo com a **Figura 12**. Do extrato seco resultante, 150 mg foram dissolvidos em um volume mínimo de hexano (suficiente para fazer a transferência) e adicionados a 4 g da resina A27. Após 15 minutos de repouso, foi executada a dessorção em banho de ultra-som (Thorton, T-14, potência de 100 Watts), de acordo com a **Figura 15**. Esta técnica foi adaptada a partir daquela desenvolvida por Oliveira [135], a qual observou que a recuperação para a extração de compostos nitrogenados de petróleo e derivados é bastante aumentada ao se substituir a tradicional eluição em coluna pela dessorção com ultra-som. Tem-se um menor tempo de análise e menor exposição a solventes orgânicos.

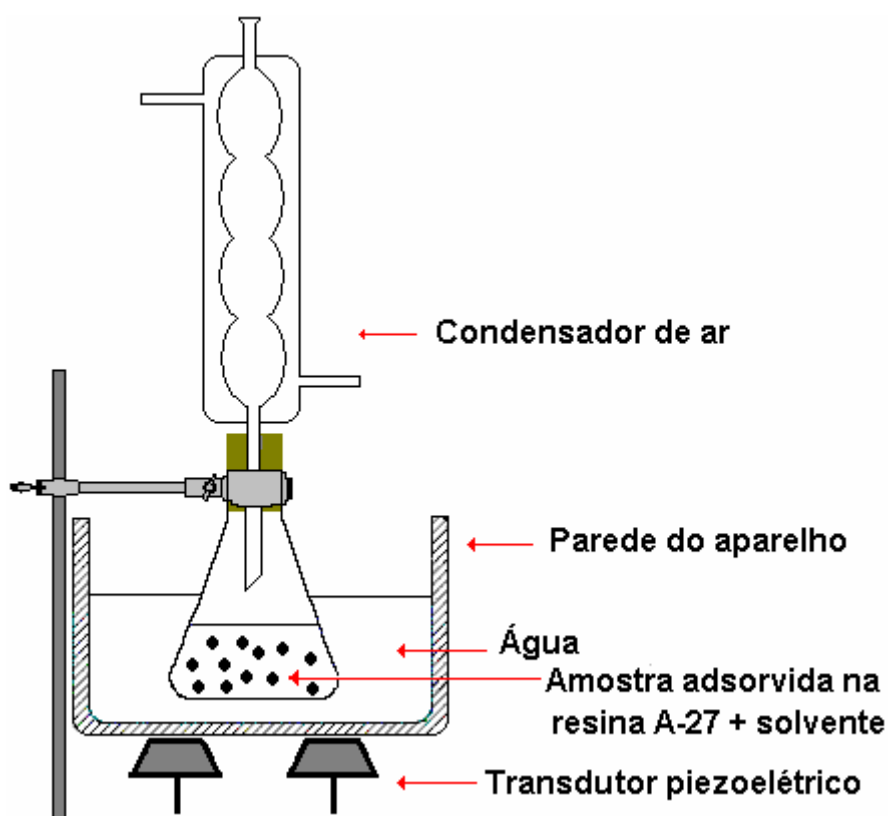


Figura 15: Esquema Geral de funcionamento do processo de extração com Ultra-som

Os hidrocarbonetos saturados foram dessorvidos com 20 mL de hexano (considerando o volume de dissolução) durante 15 minutos em banho de ultra-som,

mantendo a temperatura de 25 °C. A separação dos compostos dessorvidos da resina foi feita por filtração (a pressão reduzida) com três lavagens de 5 mL do mesmo solvente (hexano).

Os compostos polares, não ácidos, foram dessorvidos com 20 mL de diclorometano em seqüência análoga à realizada para os hidrocarbonetos saturados.

Após as lavagens com diclorometano, a resina foi seca à pressão reduzida e sob fluxo de nitrogênio. Partindo dessa etapa, a fração ácida foi dessorvida com 25 mL de éter etílico contendo 2% de ácido fórmico, por 30 minutos, seguidos de filtração e três lavagens com 10 mL de éter etílico. O solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio e o extrato foi redissolvido em diclorometano para posterior derivatização com TBDMSTFA, conforme descrito no **item 3.2.2**.

3.5 Análise Cromatográfica

As amostras e os padrões, após derivatização com MBF_3 , foram analisados por cromatografia gasosa e as condições cromatográficas para as análises efetuadas no sistema GC/FID e no sistema GC/MS estão descritas na **Tabela V**.

As amostras e os padrões derivatizados com t-BDMS foram igualmente analisados por cromatografia gasosa no sistema GC/MS, cujas condições estão descritas na **Tabela VI**.

3.5.1 Cálculo do Fator de Resposta Relativo

O fator de resposta relativo, para cada padrão, foi calculado conforme a seqüência abaixo:

$$\text{FR}_i = \text{C}_i(\text{sp}) / \text{A}_i(\text{sp})$$

(equação 1)

Onde **FR_i** = fator de resposta do composto **i**

C_i(sp) = concentração do composto **i** na solução padrão.

A_i(sp) = área do pico cromatográfico correspondente ao composto **i** na solução padrão.

Tabela V. Condições das Análises Cromatográficas dos extratos derivatizados com Metanol/BF₃

Condição	GC/MS		GC/FID
	SCAN	SIM	
Equipamento	SHIMADZU QP 5050A		SHIMADZU GC 17
Coluna: tipo	OV 5 (5 % de grupos fenila em metil silicone)		
Coluna: dimensões	(30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)		
Injetor split/splitless	split 1:10	Split 1: 20	split 1:10
Temperatura do injetor	280°C	280°C	280°C
Temperatura do detector	280°C	280°C	280°C
Gás de arraste (fluxo)	He (1 mL/min)	He (1 mL/min)	He (1 mL/min)
Temperatura inicial	40 °C	100 °C	40 °C
tempo inicial	0 min	0 min	0 min
Taxa de aquecimento 1	4 °C/min	4 °C/min	4 °C/min
Temperatura final 1	200 °C	280 °C	150 °C
tempo final 1	0 min	40 min	5 min
Taxa de aquecimento 2	10 °C/min	-----	10 °C/min
Temperatura final 2	280 °C	-----	280 °C
tempo final 2	15 min	-----	10 min

$$FR_{pi} = C_{pi}(sp) / A_{pi}(sp)$$

(equação 2)

Onde **FR_{pi}** = fator de resposta do padrão interno.

C_{pi}(sp) = concentração do padrão interno na solução padrão.

A_{pi}(sp) = área do pico cromatográfico correspondente ao padrão interno na solução padrão.

$$FRR_i = FR_i / FR_{pi}$$

(equação 3)

Onde **FRR_i** = fator de resposta relativo do composto i

FR_{pi} = fator de resposta do padrão interno

Tabela VI. Condições das Análises Cromatográficas dos extratos derivatizados com t-BDMS

parâmetro	Condição							
Equipamento	SHIMADZU QP 5050 ^a							
Coluna: tipo	OV 5 (5 % de grupos fenila em metil silicone)							
Coluna: dimensões	(30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)							
Injetor	split/splitless, operando no modo split							
Temperatura do injetor	280°C							
Temperatura do detector	280°C							
Gás de arraste	He ultra puro							
Modo de análise	SCAN	SIM						
		padrões	Z = 0	Z = - 2	Z = - 4	Z = - 6	Z = - 8	Z = - 10
Energia (kV)	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5
Fluxo (mL/min)	1,8	1,5	1,5	1	1	1	1	1
razão de Split	1:10	1:30	1:20	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
T _{inicial} (°C)	40	50	100	100	120	120	150	150
t _{inicial} (min)	0	0	1	1	1	1	1	1
V _{aquecimento1} (°C/min)	4	4	3	4	10	10	10	10
T _{final1} (°C)	200	150	200	150	160	160	200	180
t _{final1} (min)	0	1	0	2	1	1	1	0
V _{aquecimento2} (°C/min)	10	7	7	7	6	6	8	6
T _{final2} (°C)	280	280	280	280	280	280	280	280
t _{final2} (min)	15	10	20	10	30	25	27	25

3.5.2 Figuras de Mérito para os Sistemas GC/FID e GC/MS

A caracterização do método analítico foi feita através da linearidade de resposta, exatidão, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e precisão.

3.5.2.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser

quantificada, raramente são conhecidas. Esta relação pode ser expressa através da equação de uma reta denominada "curva analítica". Através de uma regressão linear além dos coeficientes angular **a** e linear **b**, obtém-se o coeficiente de correlação **R²**. O coeficiente de correlação permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados [136].

A linearidade foi verificada através da construção da curva analítica com soluções, contendo todos padrões, em concentrações de; 50, 100,150, 200 e 250 mg L⁻¹, para os ésteres metílicos e, de 30, 50, 100, 150, 200, 250 mg L⁻¹, para os t-BDMS derivados. Calculando assim a equação da reta e o coeficiente de correlação.

3.5.2.2 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência [136].

A partir das soluções estoque, foram preparadas três soluções, S1, S2, S3 (misturas sintéticas). Em cada solução, foi colocada uma mistura com os padrões em diferentes concentrações. Essas soluções foram injetadas (em triplicata) para verificar a correlação entre a concentração adicionada e a concentração encontrada para os padrões individualmente.

3.5.2.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração de um analito que pode ser diferenciada do ruído do sistema com segurança [136,137].

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com uma fidelidade determinada [136,137].

Os limites de detecção e quantificação, conforme recomenda a IUPAC [138], podem ser obtidos através das equações:

$$Y = Y_b + 3S_B$$

(equação 3)

onde Y corresponde a uma concentração que indica o limite de detecção que apresenta segurança analítica e estatística, Y_b é o sinal analítico do branco e S_B desvio padrão das várias medidas feitas para o branco. Para o limite de quantificação, utilizamos o desvio padrão multiplicado por 10, resultando na equação:

$$Y = Y_b + 10S_B$$

(equação 4)

3.5.2.4 Repetibilidade e Precisão

A repetibilidade expressa a fidelidade obtida nas mesmas condições operacionais (mesmo analista, mesmo equipamento, mesma amostra, etc) [136]. A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra [136] e pode ser determinada em condições de repetibilidade.

Uma solução com os padrões na concentração de 100 mg L^{-1} , preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L^{-1} , foi analisada 11 vezes no GC/MS, no mesmo dia, para avaliar a repetibilidade e precisão.

3.5.3 Avaliação do Método

Para a avaliação do método cromatográfico desenvolvido para os detectores de ionização em chama (GC/FID) e de espectrometria de massas (GC/MS), foram submetidas ao processo amostras sintéticas (com composição e concentração conhecidas), uma mistura de ácidos naftênicos (cedidos pela Merichem) e amostras de GOP, seguindo os seguintes procedimentos:

a) amostras sintéticas de ácidos lineares pré-esterificados (mistura de ésteres): Através desta mistura, avaliou-se a capacidade de separação por cromatografia gasosa (GC/FID) assim como a identificação dos compostos por espectrometria de massas utilizando-se padrões e o banco de dados da biblioteca Wiley do GC/MS.

b) misturas sintéticas de ácidos naftênicos: Através destas misturas, avaliou-se a exatidão do método usando diferentes composições e concentrações. Estimou-se o erro relativo referente ao processo analítico desde a etapa da esterificação até a

identificação analítica através da coincidência de tempos de retenção e espectros de massas e concentração.

c) mistura comercial de ácidos naftênicos (cedidos pela Merichem): Utilizando-se esta mistura, verificou-se o resultado da derivatização com TBDMSTFA, na identificação do pico molecular, assim como na determinação do número de carbonos e de anéis.

d) amostras de gasóleo pesado: A estas amostras foram adicionados padrões de ácidos naftênicos. Tais amostras foram utilizadas para investigação do desempenho do processo como um todo. Nesta investigação foram reunidos os procedimentos de extração, pré-concentração e análise.

3.6 Ensaio Eletroquímico

3.6.1 Tratamento prévio das amostras de aço

As chapas de aço-carbono ABNT (1010) (0,5 cm x 1,0 cm), foram polidas mecanicamente com lixas 600 e 1000, desengraxadas com acetona e enxaguadas com água bi-destilada antes de serem imersas em 5 g de GOP dentro de recipientes de vidro parcialmente fechados, à temperatura de 25°C e 300°C em banho de areia durante 7, 20 e 40 dias.

3.6.2 Medidas realizadas

Foram realizadas medidas de potencial de corrosão e de espectroscopia de impedância

eletroquímica empregando uma célula convencional de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram eletrodos de aço carbono ABNT 1010 (Tabela VII), com áreas expostas de 0,5 cm². Esses eletrodos foram limpos com diclorometano e enxaguados com água bi-destilada antes de cada ensaio. O eletrodo de referência empregado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), cujo potencial em relação à escala de hidrogênio é de 0,241 V (a 25° C), sendo todos os potenciais referidos a ele, e uma rede de platina foi utilizada como eletrodo auxiliar.

Tabela VII. Composição química percentual das amostras de aço

Tipo de aço	C	Mn	P	S
ABNT 1010	0,080 - 0,13	0,30 - 0,60	0,040 máx.	0,050 máx.

3.6.3 Eletrólitos

O eletrólito usado para a realização dos ensaios eletroquímicos, de espectroscopia de impedância nos corpos de prova previamente oxidados, foi uma solução de acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cujo pH foi ajustado em torno de 5,5. O acetato de sódio foi escolhido para a realização dos ensaios corrosivos, porque se trata de um meio não agressivo, por vezes empregado para testes desta natureza [139]. Os eletrólitos foram preparados com reagentes p. a. e água purificada em aparelho *easy-pure*. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em soluções arejadas.

3.6.4 Equipamentos

As técnicas utilizadas foram medidas do potencial de corrosão (E_{corr}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em aparelho PG-STAT30 da Autolab. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas no potencial de circuito aberto em uma faixa de frequências de 100 kHz à 10 mHz, com amplitude de voltagem senoidal de 0,01 V.

4. RESULTADOS

Os resultados serão apresentados e discutidos de forma cronológica, ou seja, na ordem em que foram desenvolvidos, em acordo com o seguinte esquema:

1ª. Parte: Estudo dos Ácidos Naftênicos usando o processo de derivatização com metanol e BF_3 : Nesta etapa serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento da metodologia analítica usando padrões e, a aplicação da metodologia otimizada para a amostra de GOP do petróleo Marlim. Para a análise cromatográfica dos padrões e da amostra foi realizada a derivatização, usando metanol como agente esterificante e BF_3 como catalisador.

2ª Parte: Estudo dos Ácidos Naftênicos usando o processo de derivatização com TBDMSTFA: Nesta etapa serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento da metodologia analítica usando padrões, bem como a aplicação da metodologia otimizada a uma amostra comercial de ácidos naftênicos (cedida pela Companhia Merichem) e a uma amostra de GOP do petróleo Marlim. Para a análise cromatográfica dos padrões e das duas amostras foi realizada a derivatização usando TBDMSTFA.

3ª Parte: Estudo eletroquímico da capacidade corrosiva dos ácidos naftênicos do GOP: Nesta etapa do trabalho serão relatados e discutidos os resultados obtidos no experimento para verificação da corrosividade do GOP.

1ª. PARTE: ESTUDO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS USANDO O PROCESSO DE DERIVATIZAÇÃO COM METANOL E BF₃

Inicialmente serão discutidos os aspectos relacionados ao desenvolvimento da metodologia de análise cromatográfica (GC-FID e GC/MS), sendo apresentados posteriormente os resultados obtidos com a aplicação da metodologia à amostra de GOP do petróleo Marlim.

4.1 Desenvolvimento do Método de Análise Cromatográfica

Os ácidos naftênicos derivatizados foram analisados por cromatografia gasosa usando detector de ionização em chama (GC-FID) e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

4.1.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (GC-FID)

A mistura de padrões de ácidos naftênicos metilados (conforme a **Tabela I**) foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), nas condições descritas na **Tabela V**. A **Figura 16** apresenta o cromatograma da mistura de padrões esterificados na concentração de 100 mg L⁻¹, usando bifenila como padrão interno (PI), enquanto a **Tabela VIII** apresenta a identificação dos picos assinalados e as figuras de mérito para este sistema aplicado à análise dos ácidos naftênicos padrões.

As curvas analíticas correspondentes para cada composto estudado estão apresentadas no **Anexo 2**.

Como pode ser observado, o cromatograma obtido apresentou excelente resolução, com separação total dos picos, o que permite a identificação adequada destes ácidos naftênicos

A linearidade do método analítico desenvolvido para as soluções padrão pode ser considerada muito boa, haja vista os valores de R² (0,9946 a 1,0000), permitindo assim a aplicação do método à análise de amostras reais. A partir destes dados é possível concluir que, na faixa de concentração entre 50 e 250 mg L⁻¹, os ácidos

naftênicos aqui estudados podem ser determinados qualitativa e quantitativamente por GC-FID.

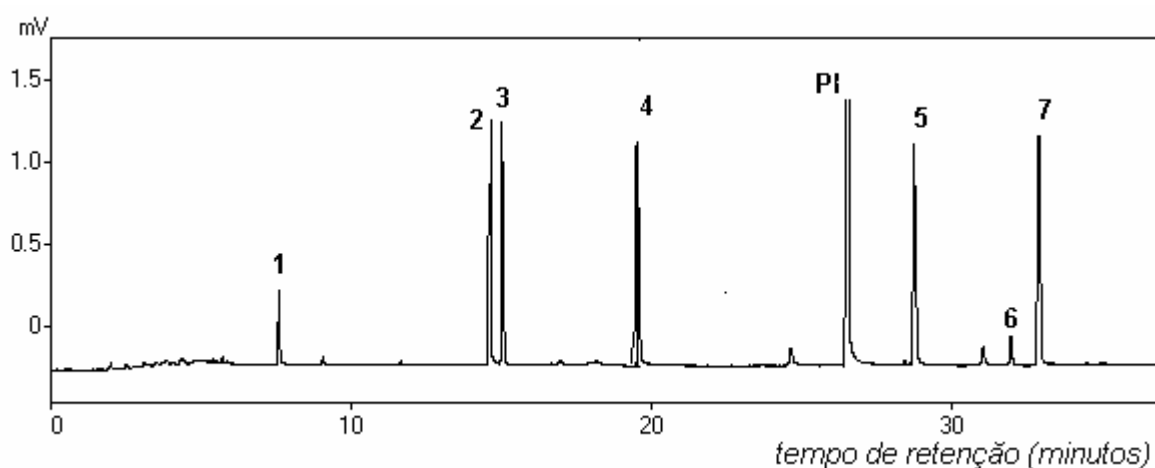


Figura 16. Cromatograma (GC-FID) dos padrões esterificados na concentração de 100 mg L^{-1} .

Condições cromatográficas conforme a **Tabela V** e Identificação dos picos conforme a **Tabela VIII**

Tabela VIII. Principais características do método cromatográfico GC-FID usado na análise dos ácidos naftênicos padrões.

pico	Nome	t_R (min)	f_{RR}	equação da reta $y = ax+b$		
				a	b	R^2
1	Éster metílico do ácido ciclobutanocarboxílico	7,52	$6,12.10^{-3}$	11299	23,81	0,9969
2	Éster metílico do ácido ciclohexanocarboxílico	14,55	0,141	800	-12,42	0,9994
3	Éster metílico do ácido 1-metil-ciclohexanocarboxílico	14,99	0,0851	1372	-16,15	0,9993
4	Éster metílico do ácido cicloheptanocarboxílico	19,51	0,121	925	-11,96	0,9995
5	Éster metílico do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico	28,69	0,0883	1166	-2,460	1,000
6	Éster metílico do ácido 4-hidroxi,3-metóxi-benzóico	31,91	$5,35.10^{-3}$	18307	6,810	0,9946
7	Éster metílico do ácido trans-4-pentilciclohexanocarboxílico	32,85	0,139	774	-6,820	0,9997

A exatidão da técnica, ou seja, o quanto a mesma confirma o valor das concentrações dos analitos tomado como verdadeiro, foi verificada através da

injeção de soluções contendo misturas de padrões em diferentes concentrações. As quais foram denominadas de **S1**, **S2** e **S3**, já que não há disponibilidade de material certificado para este tipo de análise. A **Tabela IX** apresenta os resultados para este experimento.

Tabela IX. Cálculo da Exatidão para o procedimento analítico estudado, empregando as misturas **S1**, **S2** e **S3**.

MP	Comp.	concentração (mg L ⁻¹)		Erro	Erro Relativo %
		Adicionada	Encontrada		
S1	3	250	249,67	- 0,33	0,13
	4	130	121,54	- 8,46	6,50
S	1	250	263,68	13,7	5,47
	2	50	58,28	8,28	16,6
	3	200	198,36	- 1,64	0,801
	4	80	79,72	- 0,281	0,351
	5	50	43,61	- 6,39	12,8
2	6	200	96,09	- 103	51,9
	7	50	48,23	- 1,77	3,54
S3	1	180	215,5	35,5	19,7
	2	70	76,90	6,90	9,85
	3	180	184,6	4,58	2,50
	5	100	90,06	- 9,94	9,94
	6	100	53,20	- 46,8	46,8
	7	60	66,43	6,43	10,7

MP – identificação de cada mistura de padrões
Comp – composto identificado de acordo com a **Tabela VIII**

Observa-se que há uma correlação bastante boa entre os valores adicionados dos padrões e, os determinados experimentalmente, através do cálculo das áreas relativas e fatores de resposta.

Os maiores erros relativos ocorreram para o composto com menor fator de resposta (composto 6), ou seja, com menor sinal cromatográfico.

4.1.2 Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (GC/MS)

A **Figura 17** apresenta o cromatograma da mistura de padrões de ácidos naftênicos esterificados, na concentração de 100 mg L^{-1} , obtido através de cromatografia gasosa com detector de Espectrometria de Massas. (GC/MS).

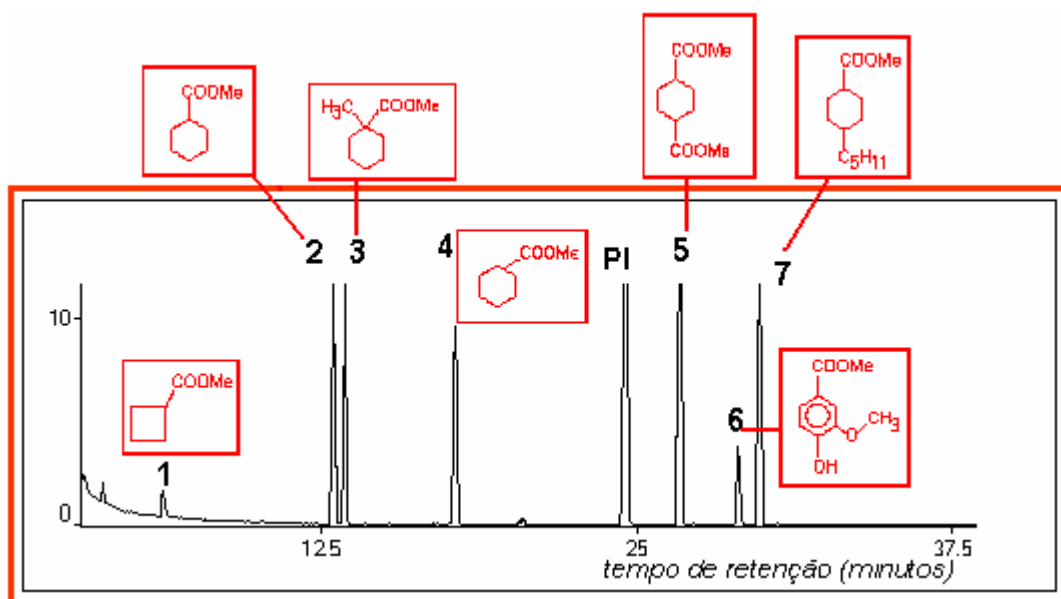


Figura 17. Cromatograma do Íon Total (GC/MS-modo SCAN) dos padrões esterificados, na concentração de 100 mg L^{-1} . Condições cromatográficas conforme a Tabela V

4.1.2.1 Otimização do método analítico via GC/MS

A fim de aumentar a sensibilidade da técnica de GC/MS e melhorar a seletividade, optou-se por trabalhar no modo SIM. Para a escolha dos íons a serem analisados, foi realizada a injeção dos padrões em separado. A **Figura 18** apresenta os espectros de massas de cada padrão estudado.

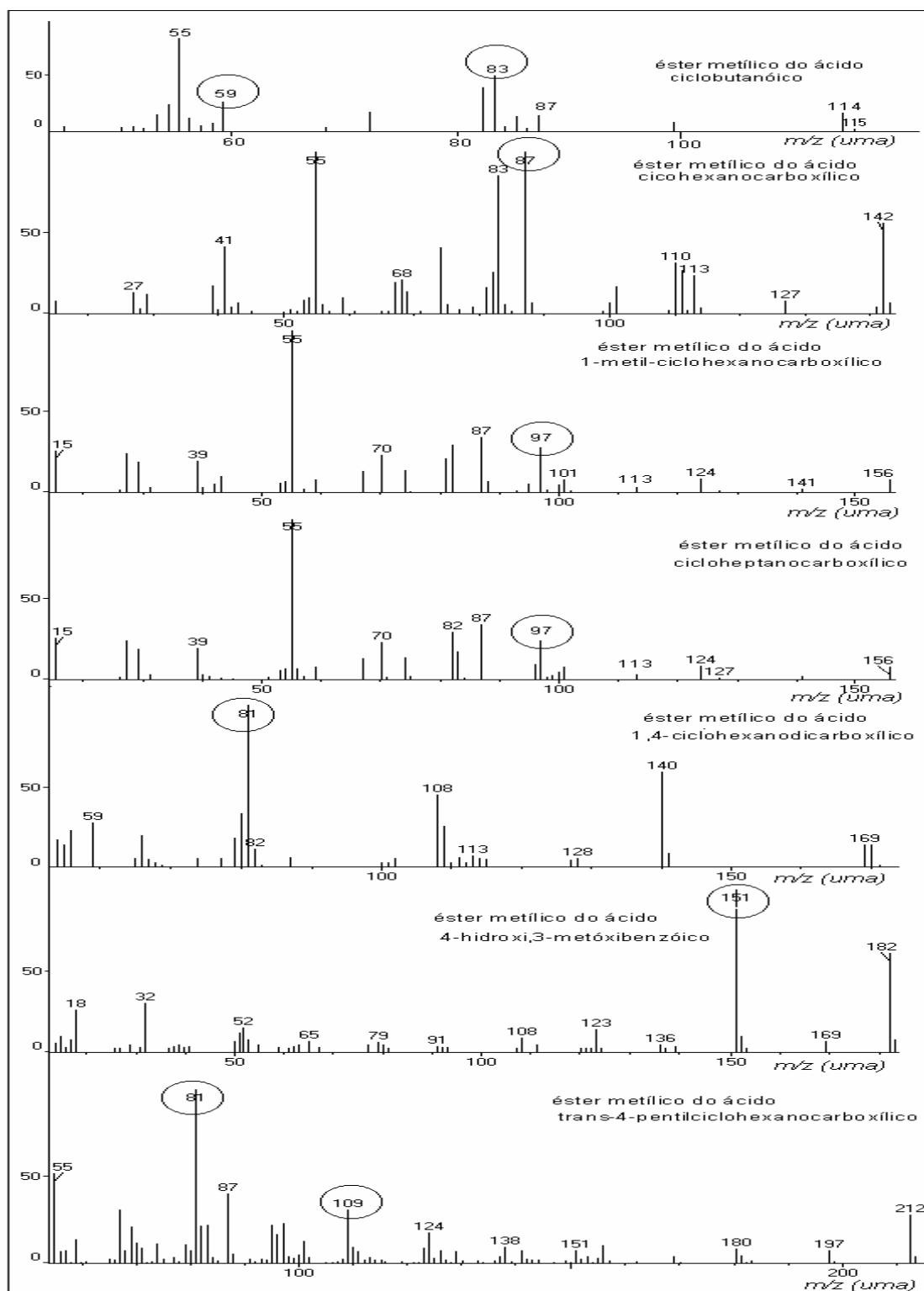


Figura 18. Espectros de massas dos padrões de ésteres de ácidos naftênicos

O estudo das fragmentações revelou os seguintes íons para serem selecionados a partir destes padrões: 59, 81, 83, 87, 97, 109, 113 e 151.

A **Figura 19** apresenta um cromatograma no sistema GC/MS, usando o monitoramento dos respectivos íons escolhidos (conforme **Figura 18**) para a mistura de padrões. Neste cromatograma tem-se também a bifenila (íon 154), composto usado como padrão interno.

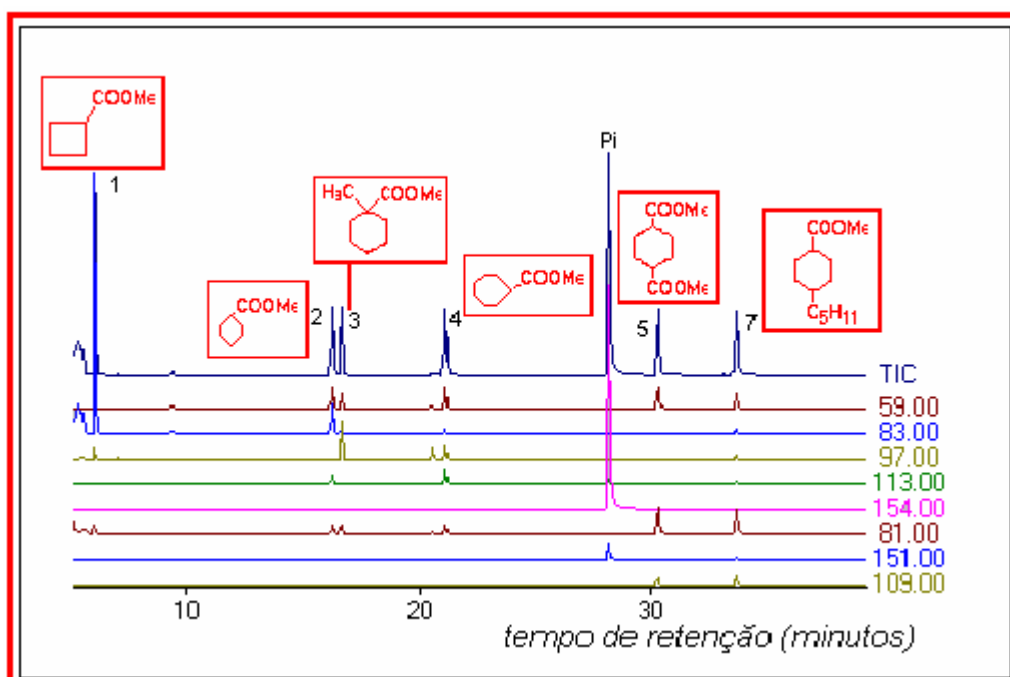


Figura 19. Cromatograma da mistura de padrões (GC/MS no modo SIM)
Condições cromatográficas conforme a **Tabela V**

A **Tabela X** apresenta as figuras de mérito (**item 3.5.2**), para este método analítico, aplicado à análise dos padrões de ácidos naftênicos esterificados. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir da média das áreas relativas do ruído do branco, ou seja, corrida cromatográfica sem a amostra (0,00307) e do desvio padrão encontrado (0,001658) aplicados na seguinte expressão:

$$\text{LD (área)} = 0,00307 + 3 (0,001658) = 0,008044$$

$$\text{LQ (área)} = 0,00307 + 10 (0,001658) = 0,01965$$

Aplicando-se estes valores de área aos fatores de resposta encontrados, tem-se o respectivo limite em unidades de concentração (mg L^{-1}), conforme pode ser visualizado na **Tabela X**.

Tabela X. Principais parâmetros do método desenvolvido para análise dos ácidos naftênicos padrões através de GC/MS.

padrão	t_R (min)	f_{RR}	equação da reta $y = ax+b$			LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	% DP (*)
			a	b	R^2			
1	6,31	0,0369	---	---	---	17,2	42,1	$\pm 26,3$
2	13,03	0,535	0,0019	-0,0488	0,9834	0,732	1,77	$\pm 6,87$
3	13,46	0,501	0,00061	-0,0144	0,9946	1,03	2,51	$\pm 7,23$
4	17,84	0,447	0,00152	-0,0377	0,9892	0,751	1,83	$\pm 3,77$
5	26,72	1,87	0,00154	-0,0387	0,9965	0,782	1,92	$\pm 7,88$
6	29,08	0,0100	---	---	---	16,9	41,2	$\pm 37,0$
7	29,84	0,880	0,00191	-0,0465	0,9911	0,563	1,36	$\pm 5,42$

(*) desvio padrão relativo correspondente a 11 injeções da mistura padrão no mesmo dia

Os compostos 1 e 6, que já apresentavam baixos fatores de resposta no GC-FID, aqui, repetiram o mesmo comportamento, sendo descartados na construção das curvas de calibração.

A linearidade do processo pode ser considerada aceitável através dos valores de R^2 , os quais variaram de 0,9834 a 0,9965. Desta forma, é possível concluir que, na faixa de concentrações entre 50 e 250 mg L^{-1} , os ácidos naftênicos aqui estudados, derivatizados com metanol/ BF_3 , podem ser perfeitamente identificados e quantificados por GC/MS.

Além destes padrões, e, após constatar a presença de muitos ácidos lineares (não naftênicos) nas amostras estudadas, trabalhou-se também com uma mistura sintética de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos lineares, contendo de 12 a 22 átomos de carbono na molécula. O cromatograma para esta mistura de ácidos encontra-se na **Figura 20**, na qual os ésteres metílicos são identificados pela letra "C", seguida de um número que indica o total de átomos de carbono na molécula do ácido.

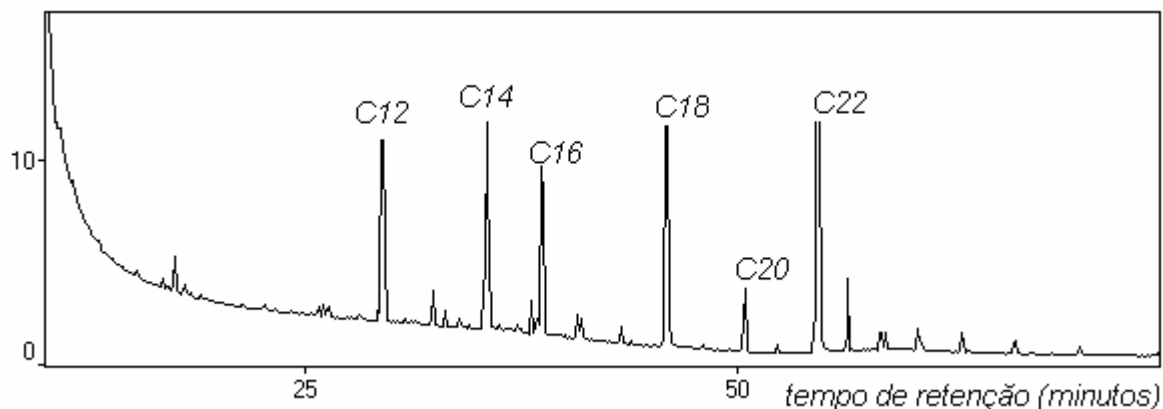


Figura 20. Cromatograma obtido através de GC/MS para uma mistura de padrões de ésteres lineares *Condições cromatográficas conforme a Tabela V*

Os espectros de massas de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos lineares são muito semelhantes entre si, diferenciando-se principalmente pelo íon molecular. Os dois principais fragmentos apresentam massas 74 e 87 uma, conforme pode ser visualizado na **Figura 21**. Desta forma estes dois íons foram escolhidos para monitorá-los na amostra real.

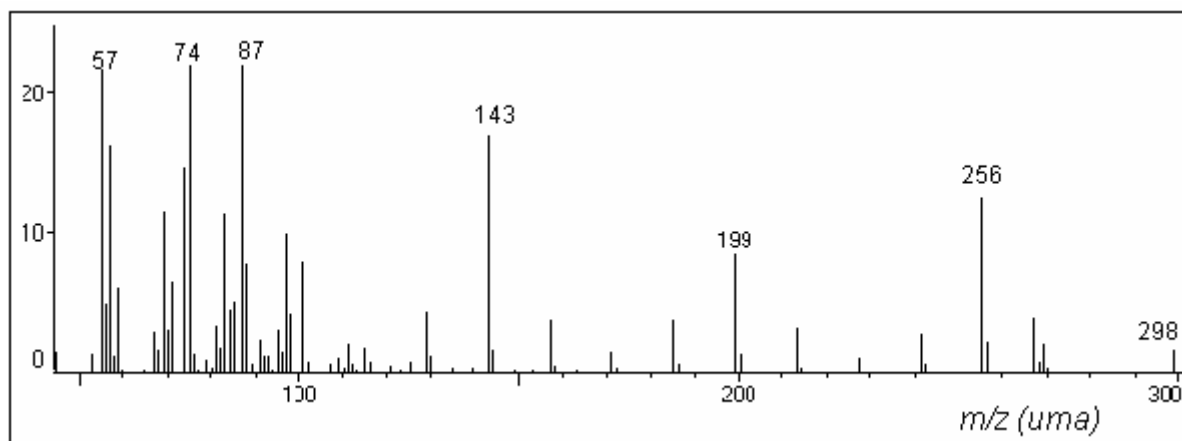


Figura 21: Espectro de massas do éster metílico do ácido octadecanóico (C18).

Estes fragmentos estão presentes na maioria dos ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos com radical alquila ligado ao grupo carboxila, o qual libera os fragmentos 74 e 87, conforme a **Figura 22**.

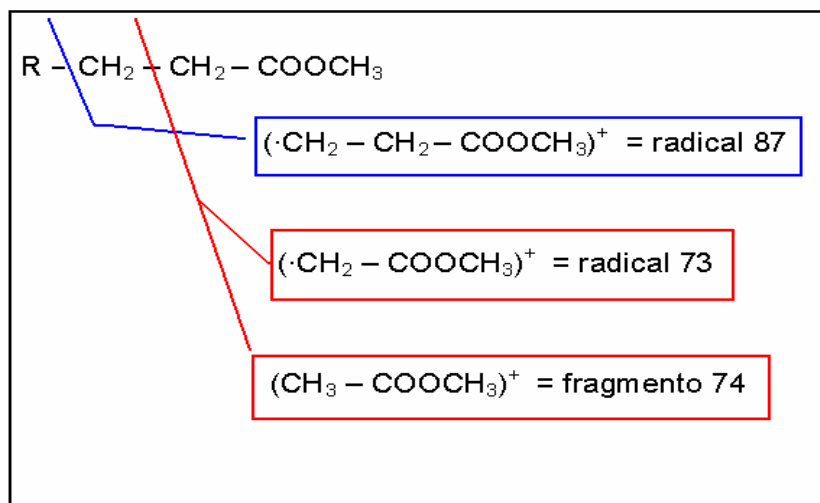


Figura 22. Fragmentos típicos de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

4.2 Extração e Análise dos Ácidos a partir da amostra de GOP (Gasóleo Pesado)

A amostra foi extraída usando-se os quatro procedimentos de extração propostos: extração líquido-líquido (ELL), cromatografia líquida preparativa em coluna com sílica (SIL) e cromatografia de troca iônica usando resinas A21 e A27. Os extratos foram derivatizados e analisados via cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS) no modo SCAN e no modo SIM.

A **Figura 23** apresenta os cromatogramas (GC/MS no modo SCAN) para os quatro extratos derivatizados).

Observa-se baixa sensibilidade com conseqüente dificuldade na investigação do desempenho das fases sólidas (sílica e resinas). Em função dessa observação e visando melhorar o resultado cromatográfico, realizou-se a mesma análise cromatográfica no modo SIM. Monitorando os mesmo íons assinalados na **Figura 18** mais os íons 74 e 87, correspondentes aos ésteres metílicos de ácidos de cadeia saturada linear longa.

A **Figura 24** apresenta os cromatogramas (GC/MS) no modo SIM para os quatro extratos derivatizados. Percebe-se que a extração líquido-líquido e os

procedimentos cromatográficos usando sílica e resina A27 apresentam melhor performance, comparados àqueles usando a resina A21, isolando um número maior de compostos. A maioria destes têm maior peso molecular, apresentam maior tempo de retenção e apresentam os íons 74 e 87. Cabe ressaltar que estes fragmentos podem ser encontrados em ésteres metílicos de ácidos naftênicos que tenham uma cadeia lateral parafínica ligada ao grupo carboxila.

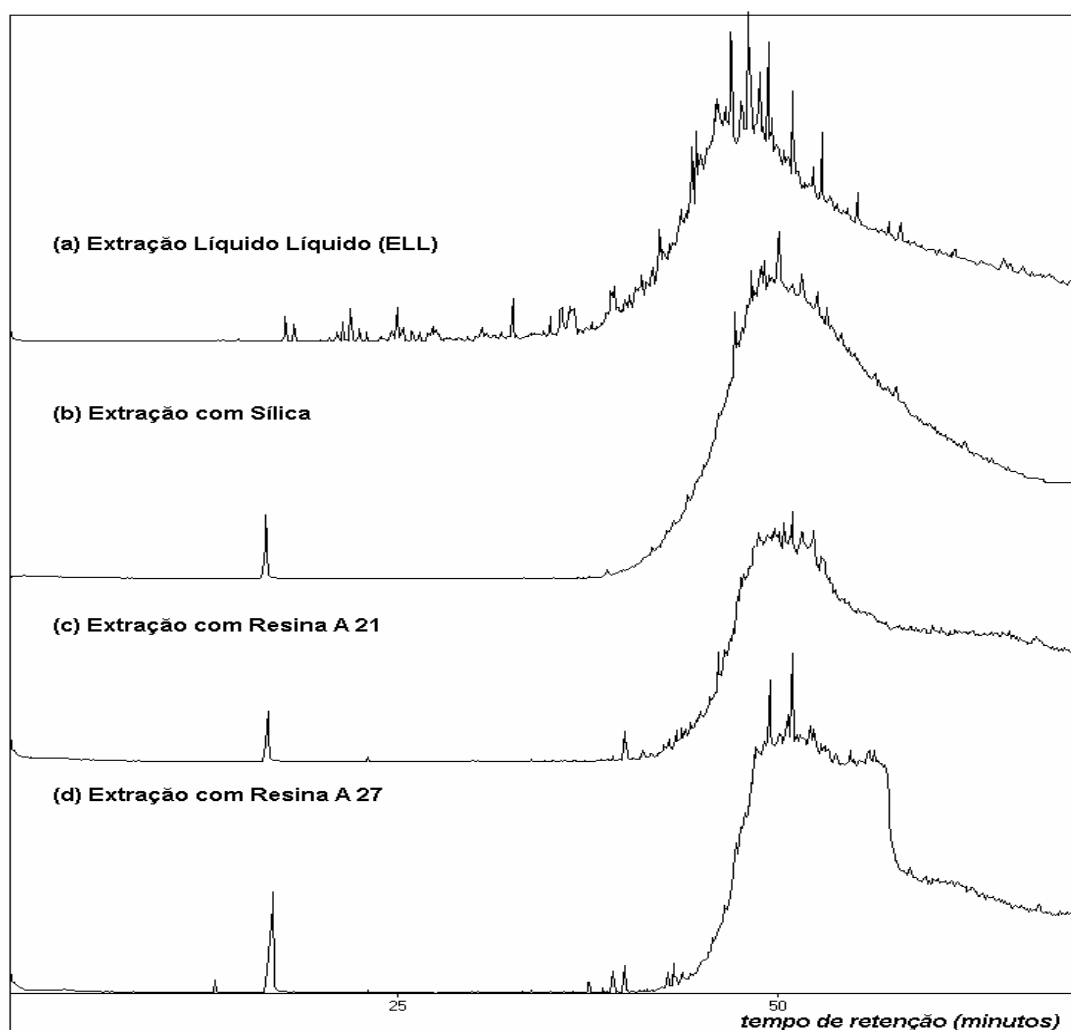


Figura 23. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SCAN (GC/MS) para a extração de ácidos naftênicos do GOP pelos procedimentos propostos.

Condições cromatográficas conforme a Tabela V

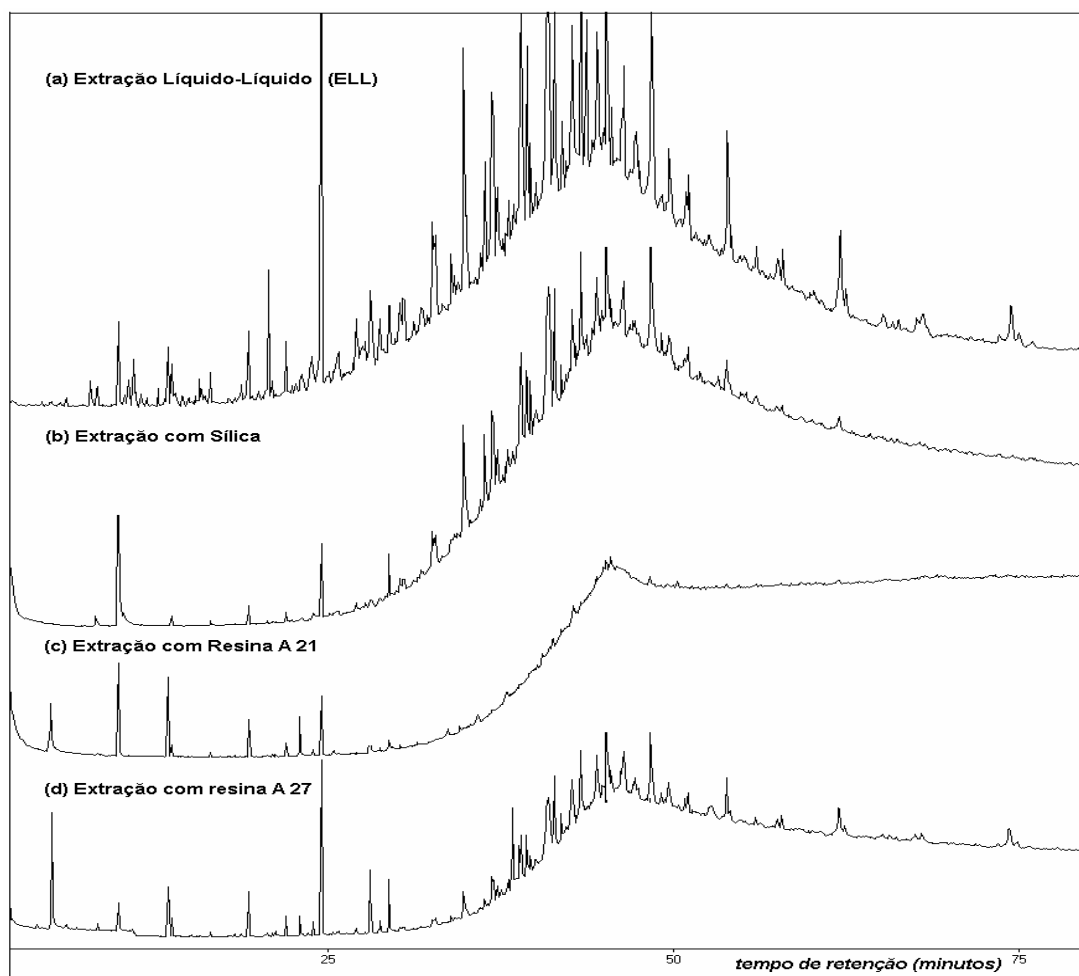


Figura 24. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração de ácidos naftênicos do GOP pelos procedimentos propostos.

Condições cromatográficas conforme a Tabela V

Para melhor caracterizar a presença destes compostos, as **Figuras 25 e 26** apresentam uma comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS), para a extração do GOP em duas partes: de 11 a 40 minutos e de 40 a 80 minutos, respectivamente. Os ésteres dos ácidos carboxílicos lineares estão

identificados, através, da letra C seguida da indicação do número de átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica do ácido.

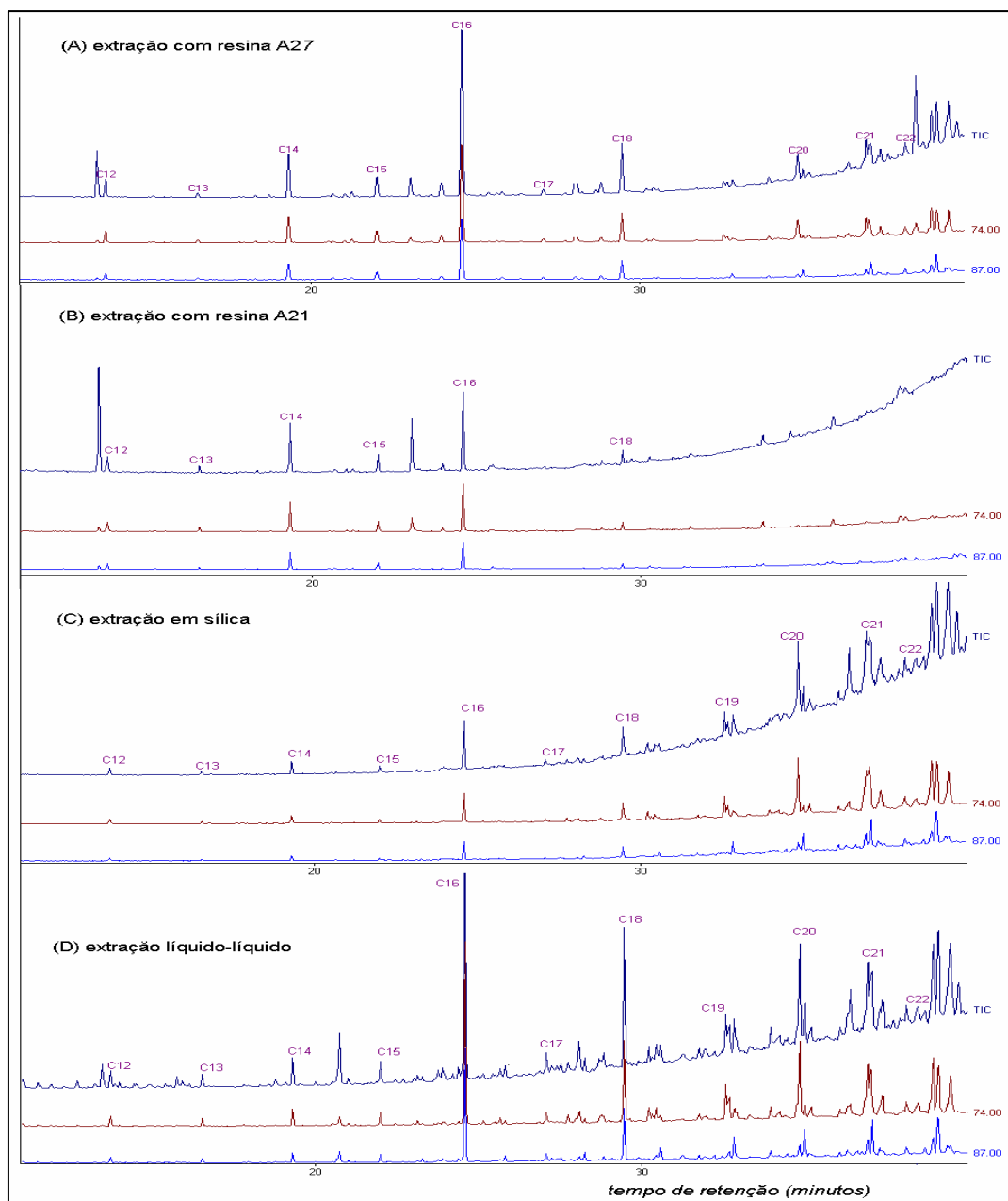


Figura 25. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração de ácidos naftênicos do GOP pelos procedimentos propostos. Primeira Parte: de 11 a 40 minutos. Condições

cromatográficas conforme a Tabela V

Percebem-se vários outros picos de compostos apresentando também os fragmentos 74 e 87 (**Figuras 25 e 26**) e que, portanto, pertencem a outros ácidos não lineares (ramificados, cíclicos ou aromáticos alquilados).

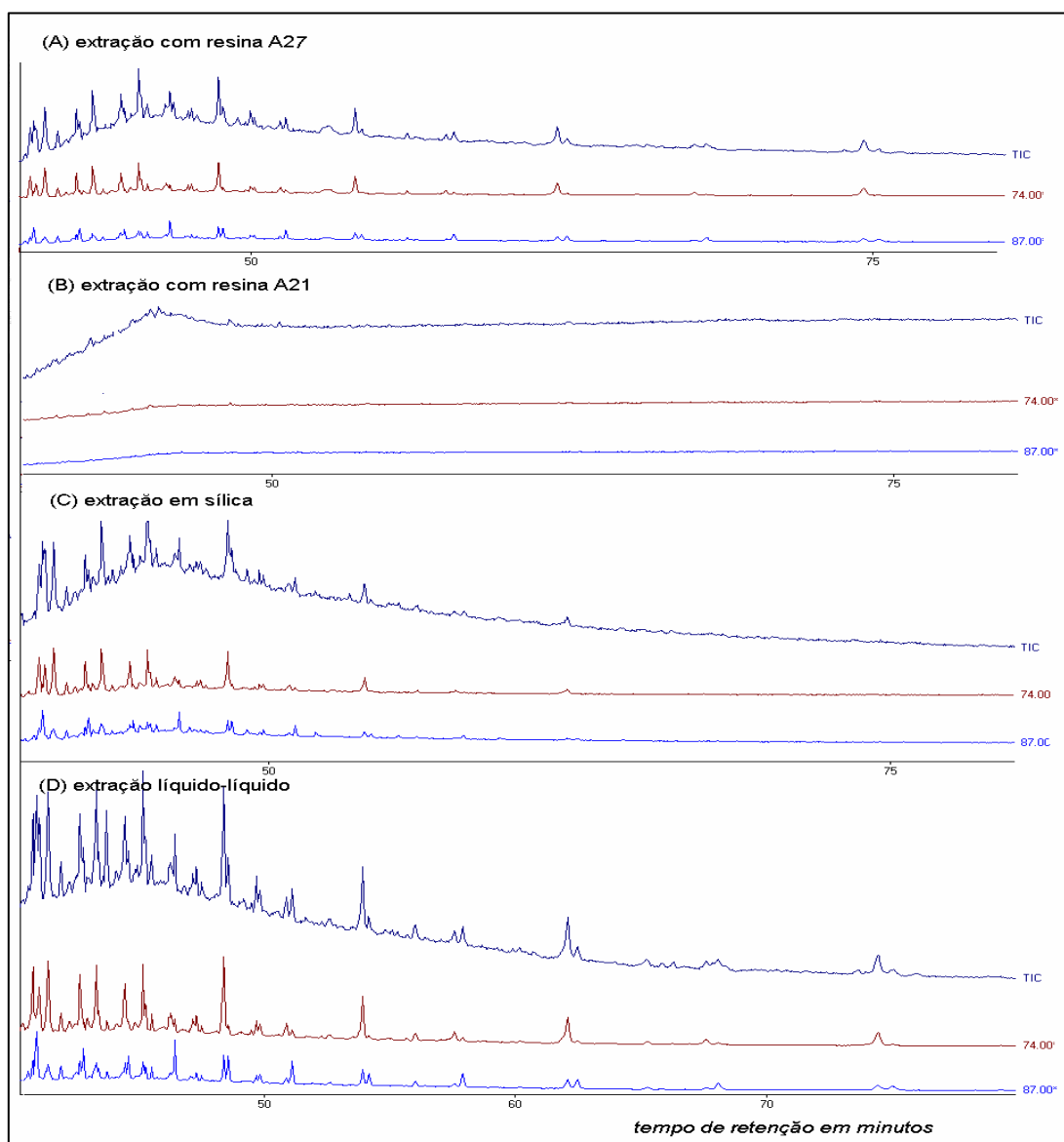


Figura 26. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração de ácidos naftênicos do GOP pelos procedimentos propostos. Segunda Parte: de 40 a 80 minutos.

Condições cromatográficas conforme a Tabela V

As **Figuras 25 e 26** confirmam o que já foi evidenciado na **Figura 24**, isto é, a eficiência das extrações líquido-líquido, extração com sílica e com a resina A27 são maiores, se comparadas à extração com resina A21. A **Figura 26** apresenta vários picos não identificados para os três procedimentos de extração, os quais devem corresponder a ácidos de maior massa molecular e maior complexidade estrutural.

As **Figuras 27, 28, 29 e 30** apresentam os cromatogramas (GC/MS – modo SIM) para as amostras extraídas pelos quatro métodos propostos, usando amostra de GOP marcado e não marcado. As amostras foram marcadas com os oito padrões indicados na **Tabela II**.

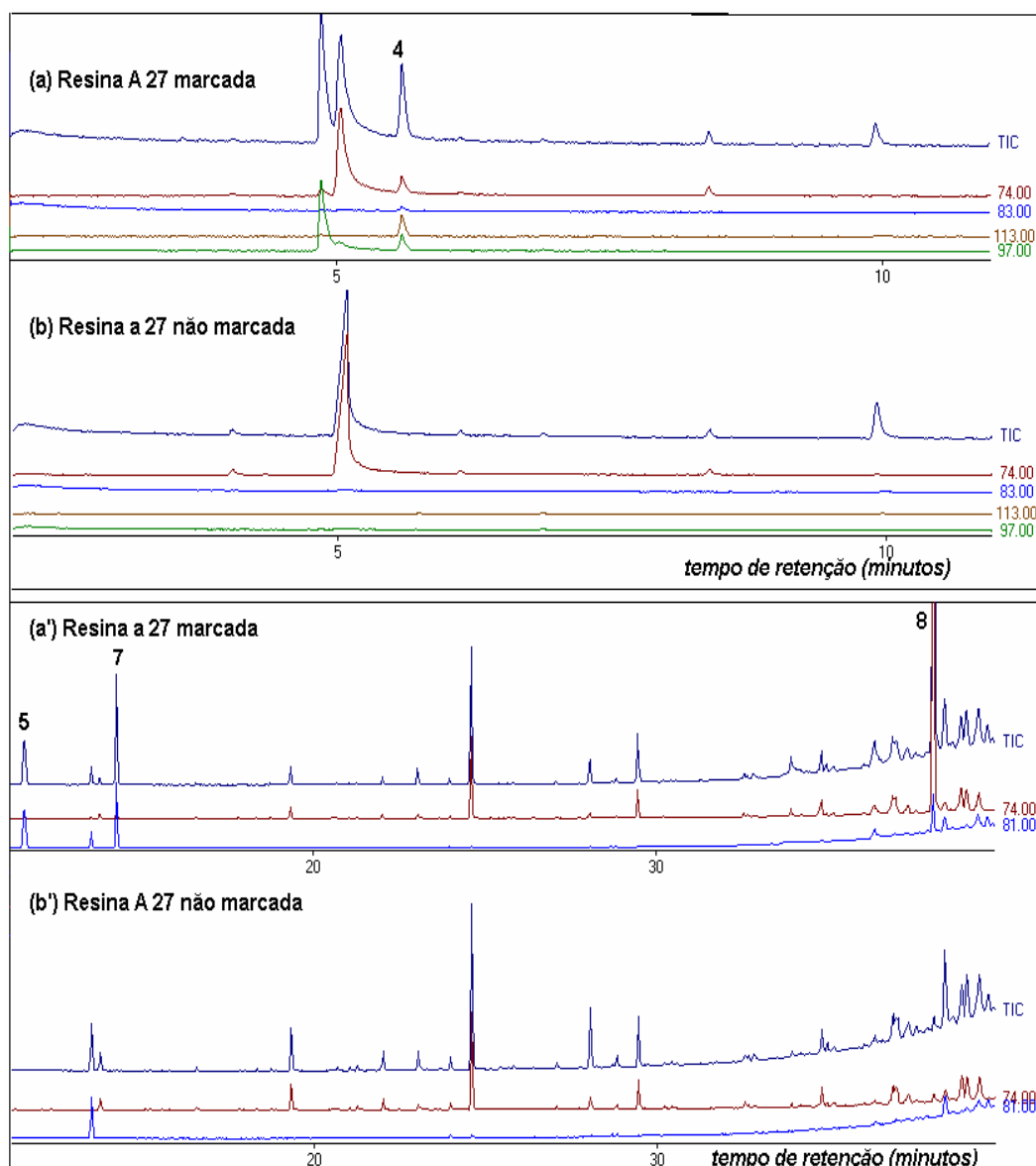


Figura 27. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com resina A27, para amostras marcadas e não marcadas.

Condições cromatográficas conforme a Tabela V

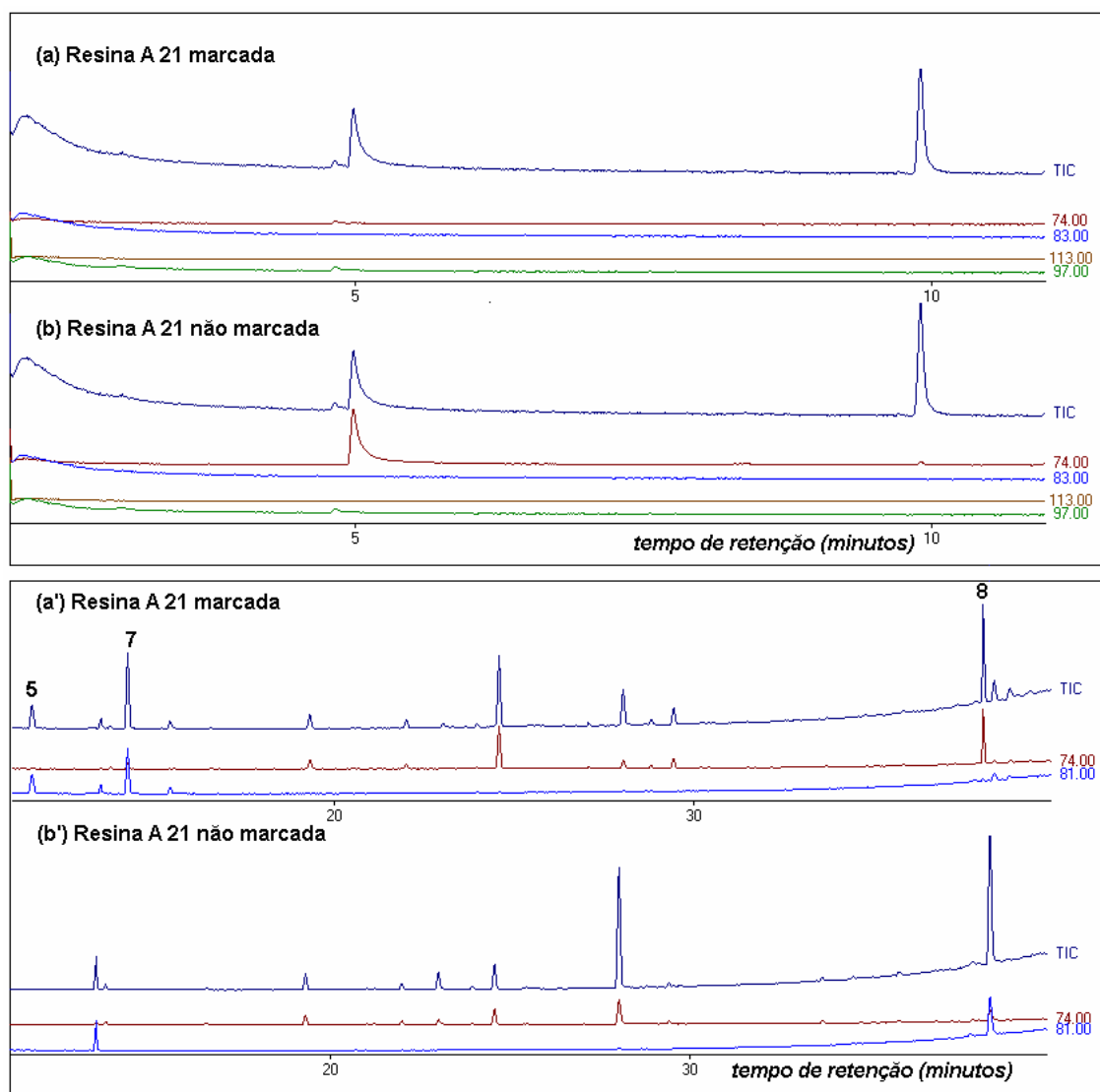


Figura 28. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com resina A21, para amostras marcadas e não marcadas.

Condições cromatográficas conforme a Tabela V

Percebe-se que os compostos 1 (éster metílico do ácido ciclobutanocarboxílico) e 6 (éster metílico

do ácido 4-hidroxi,3-metóxi-benzóico) ficaram irreversivelmente retidos na matriz (GOP) ou nos materiais das fases sólidas, não sendo detectados na totalidade das amostras analisadas.

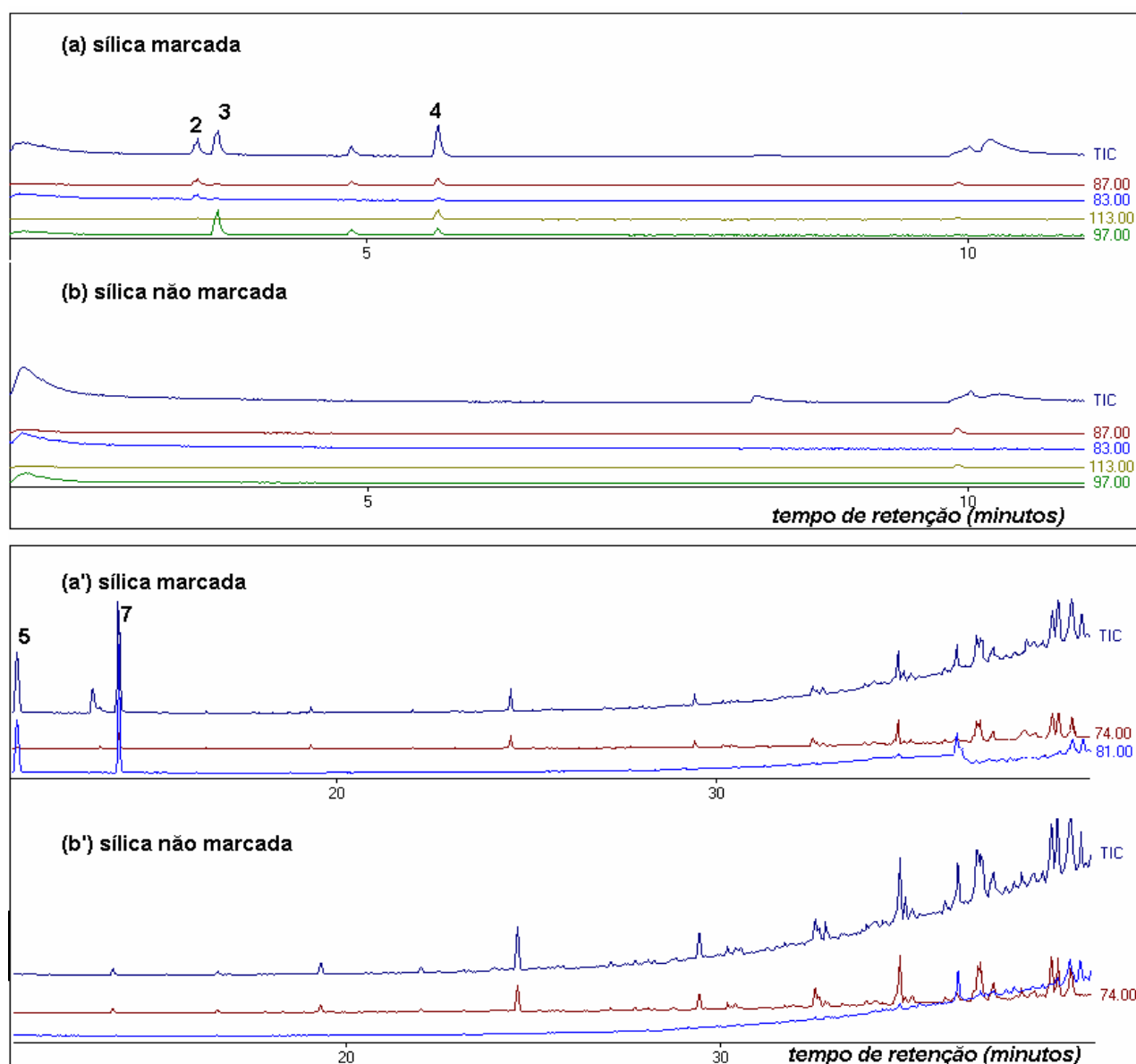


Figura 29. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração do GOP com sílica, para amostras marcadas e não marcadas. Condições cromatográficas conforme a **Tabela V**

Os extratos provenientes da ELL e da sílica apresentaram a maior parte dos compostos adicionados à amostra (marcadores), indicando melhor recuperação, enquanto que os outros extratos apresentaram apenas alguns dos compostos.

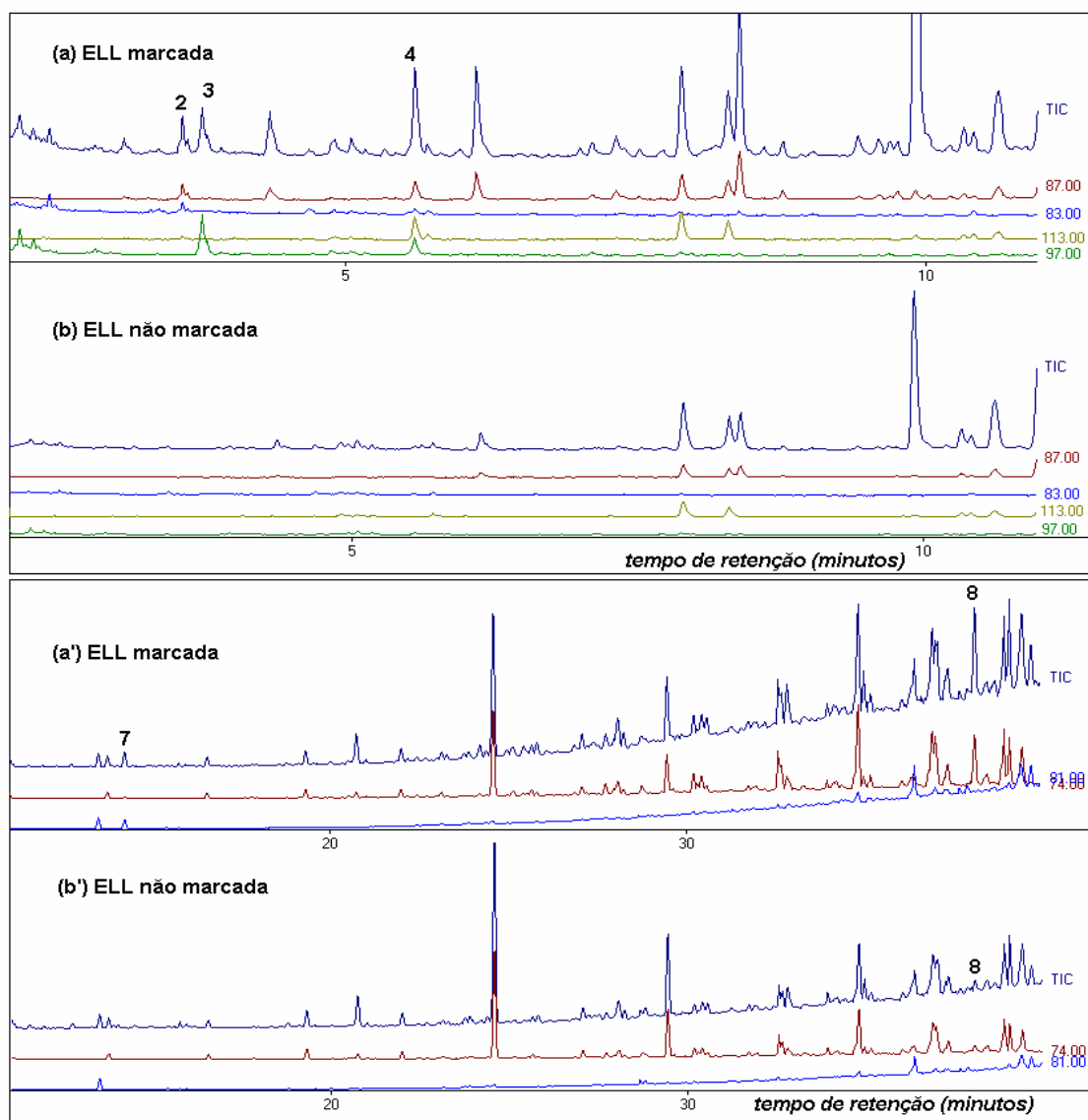


Figura 30. Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo SIM (GC/MS) para a extração Líquido-Líquido do GOP, para amostras marcadas e não marcadas. Condições cromatográficas conforme a **Tabela V**

Apesar da melhor performance da extração líquido-líquido, observaram-se vários outros compostos identificados nesta fração, como pode ser visto na **Figura 31**. Os principais compostos identificados estão relacionados na **Tabela XI**.

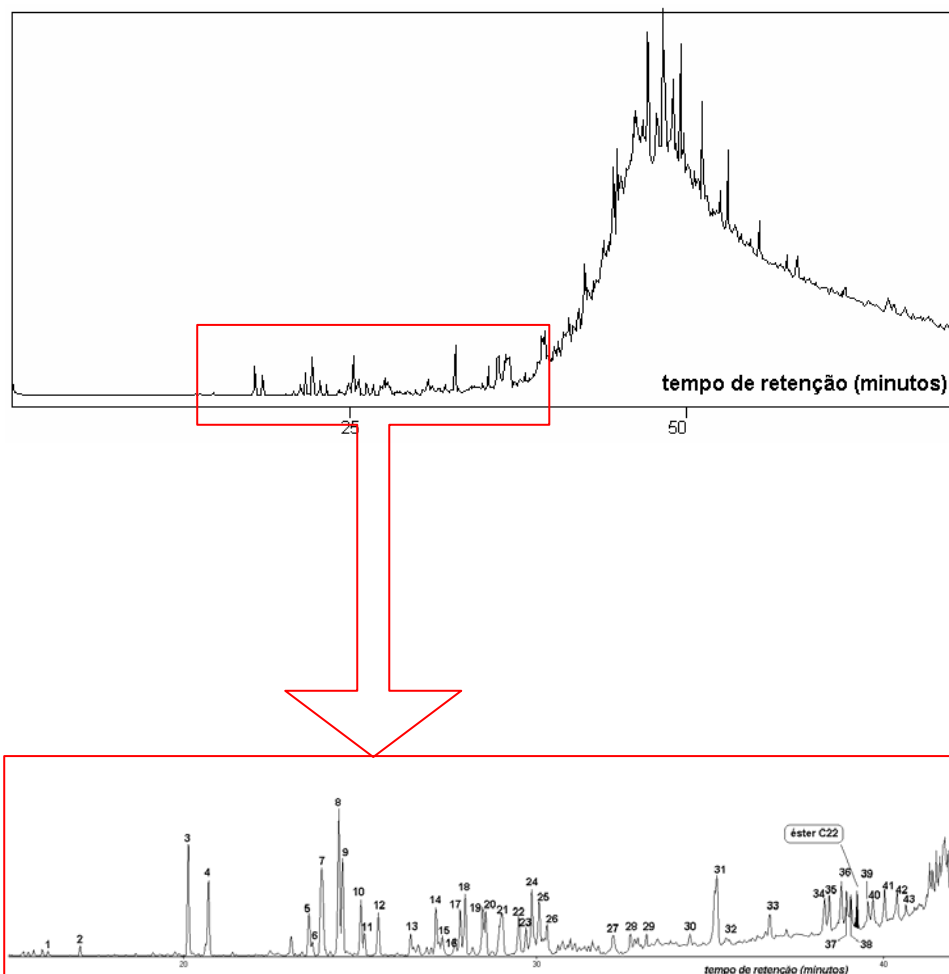


Figura 31. Cromatograma GC/MS no modo SCAN indicando os compostos não ácidos identificados na fração ácida da ELL
Condições cromatográficas conforme a Tabela V

Estes compostos eluem no início cromatograma e puderam ser identificados pela biblioteca de espectros do equipamento como hidrocarbonetos, compostos sulfurados e compostos nitrogenados não básicos.

Estes resultados indicam que esta fração deverá ser submetida a um novo fracionamento a fim de isolar adequadamente os ácidos carboxílicos.

Tabela XI. Identificação dos compostos encontrados na fração ácida obtida por extração líquido-líquido do GOP, conforme **Figura 31**

pico	TR (min)	% semelhança	Nome	PM	Fórmula Molecular
1	16,16	94	Naftaleno	128	C ₁₀ H ₈
2	17,07	90	Undecano	156	C ₁₁ H ₂₄
3	20,14	94	1-MetilNaftaleno	142	C ₁₁ H ₁₀
4	20,71	92	2-MetilNaftaleno	142	C ₁₁ H ₁₀
5	23,56	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
6	23,66	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
7	23,92	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
8	24,41	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
9	24,51	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
10	25,04	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
11	25,14	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
12	25,53	93	C2-Naftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
13	26,45	90	Acenafteno	154	C ₁₂ H ₁₀
14	27,16	86	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
15	27,34	87	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
16	27,71	91	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
17	27,84	93	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
18	27,99	92	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
19	28,49	91	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
20	28,57	92	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
21	29,02	92	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
22	29,51	91	Fluoreno	166	C ₁₃ H ₁₀
23	29,72	92	C3-Naftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
24	29,88	93	MetilBifenila	168	C ₁₃ H ₁₂
25	30,08	92	MetilBifenila	168	C ₁₃ H ₁₂
26	30,31	92	MetilBifenila	168	C ₁₃ H ₁₂
27	32,20	91	C4-Naftaleno	184	C ₁₅ H ₁₆
28	32,68	94	C4-Naftaleno	184	C ₁₅ H ₁₆
29	33,13	92	MetilFluoreno	180	C ₁₄ H ₁₂
30	34,40	90	Dibenzotiofeno	184	C ₁₂ H ₈ S
31	35,16	96	Fenantreno	178	C ₁₄ H ₁₀
32	36,42	89	Antraceno	178	C ₁₄ H ₁₀
33	36,72	90	Carbazol	167	C ₁₂ H ₉ N
34	38,25	92	MetilFenantreno	192	C ₁₅ H ₁₂
35	38,41	91	MetilFenantreno	192	C ₁₅ H ₁₂
36	38,78	92	MetilCarbazol	181	C ₁₃ H ₁₁ N
37	38,90	92	MetilFenantreno	192	C ₁₅ H ₁₂
38	39,02	93	Metilfenantreno	192	C ₁₅ H ₁₂
40	39,56	91	Metilcarbazol	181	C ₁₃ H ₁₁ N
41	39,69	91	Metilcarbazol	181	C ₁₃ H ₁₁ N
42	40,04	91	Metilcarbazol	181	C ₁₃ H ₁₁ N
43	40,39	91	Dimetilcarbazol	195	C ₁₄ H ₁₃ N

2ª PARTE: CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÀFICA DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS USANDO O PROCESSO DE DERIVATIZAÇÃO COM TBDMSTFA

Para a apresentação dos resultados desta etapa, inicialmente serão discutidos os aspectos relacionados ao desenvolvimento da metodologia de análise cromatográfica (GC/MS), sendo posteriormente apresentados os resultados obtidos com a aplicação da metodologia à amostra de GOP do petróleo Marlim. Optou-se pelo uso apenas do GC/MS em função da complexidade da amostra (já evidenciada na primeira parte do trabalho) e da impossibilidade de caracterizar os compostos usando apenas um detector genérico, como é o caso do FID (Detector de Ionização em Chama).

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, decidiu-se realizar a extração em duas etapas: na primeira etapa aplicou-se a extração líquido-líquido e na segunda etapa, a extração com resina A27. Desta forma a ELL funcionou como pré concentração para o isolamento dos ácidos naftênicos e purificação (*clean up*) com a resina de troca iônica.

4.3 Caracterização do Método Analítico por Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (GC/MS) para os ácidos derivatizados com TBDMSTFA

Os resultados mostrados para os ésteres metílicos derivados dos ácidos naftênicos, não conduziram a um esclarecimento quanto à composição dos analitos na amostra estudada. Provavelmente devido à instabilidade e extensa fragmentação desses ésteres, o que motivou a busca de alternativas e a opção pela derivatização com *tert*-butildimetilsililtrifluoracetamida. Segundo St. John e colaboradores [16]) os *t*-BDMS derivados dos ácidos naftênicos são estáveis e apresentam o pico base $(M-57)^+$, onde M representa a massa molecular do ácido. Desta forma, espera-se que a maior estabilidade de um íon para cada composto favoreça sua identificação e quantificação.

Os resultados registrados a seguir, neste trabalho, reportam o uso da técnica GC/MS com EI (impacto eletrônico), como método de análise, para caracterização dos ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA. Essa caracterização está fundamentada no número de átomos de carbono e no número de anéis. A técnica foi aplicada para analisar as soluções de padrões, o extrato de GOP e uma amostra comercial cedida pela companhia Merichem. O extrato de GOP analisado é resultado de extração líquido-líquido, seguida de extração em batelada com resina A27 e dessorção em ultra-som.

4.3.1 Ácidos Naftênicos Padrões

Os ácidos utilizados como padrões de ácidos naftênicos embasaram a avaliação do processo analítico como um todo.

A **Figura 32** apresenta o Cromatograma do Íon Total (TIC = GC/MS no modo SCAN) para os *t*-BDMS derivados dos ácidos utilizados como padrões. O cromatograma da **Figura 32** mostra os picos correspondentes aos *t*-BDMS derivados dos ácidos utilizados como padrões e, ainda, o pico correspondente à bifenila (154 – padrão interno).

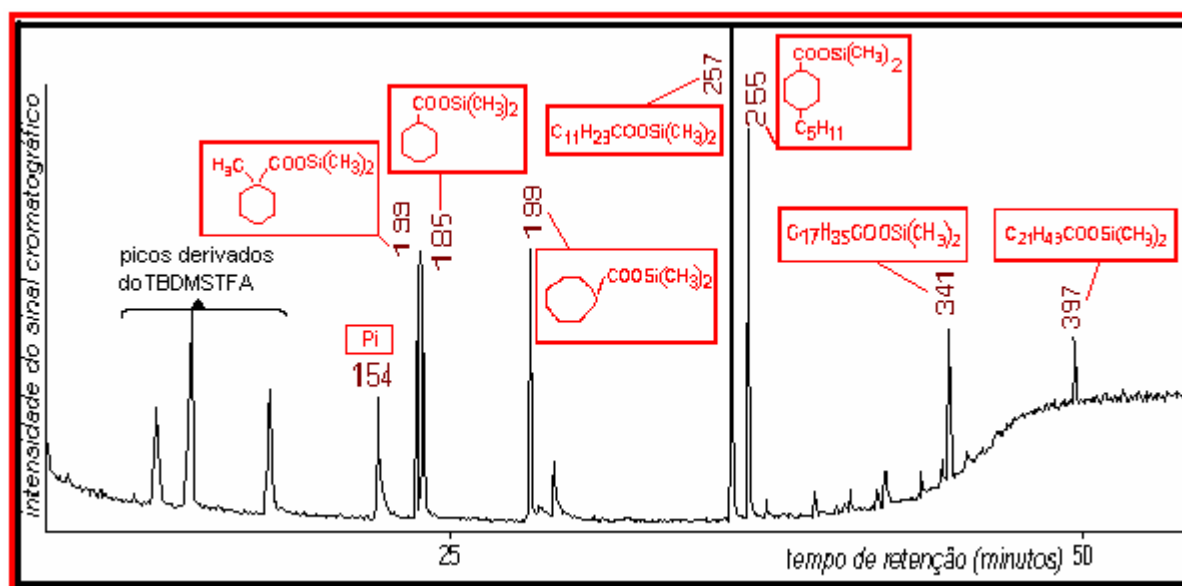


Figura 32. Cromatograma do Íon Total obtido no modo SCAN (GC/MS) para os padrões listados na **Tabela II** (parte experimental), nas condições cromatográficas indicadas na **Tabela VI**. Os números assinalados nos picos representam a massa do íon $M+57$ do respectivo composto. O pico 154 corresponde ao padrão interno (Bifenila).

Nessa **Figura** observa-se uma boa resolução do cromatograma, com picos bem definidos, permitindo a identificação de analitos e interferentes, através da correlação entre o pico base do espectro de massas e o pico cromatográfico correspondente a cada composto.

Na **Figura 33** tem-se o espectro de massas obtido no sistema GC/MS com 70 eV de energia de ionização (Impacto Eletrônico) para o t-BDMS derivado do ácido docosanoico ($C_{22}H_{44}O_2$).

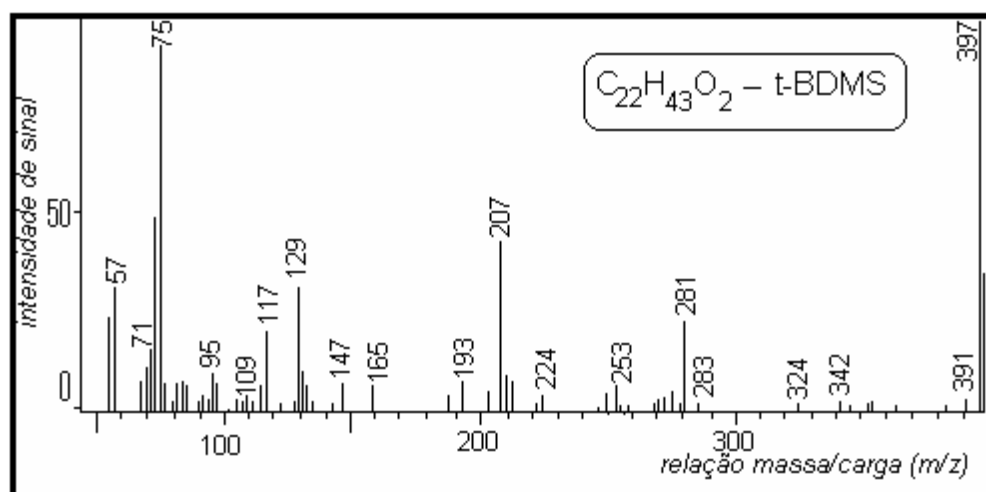
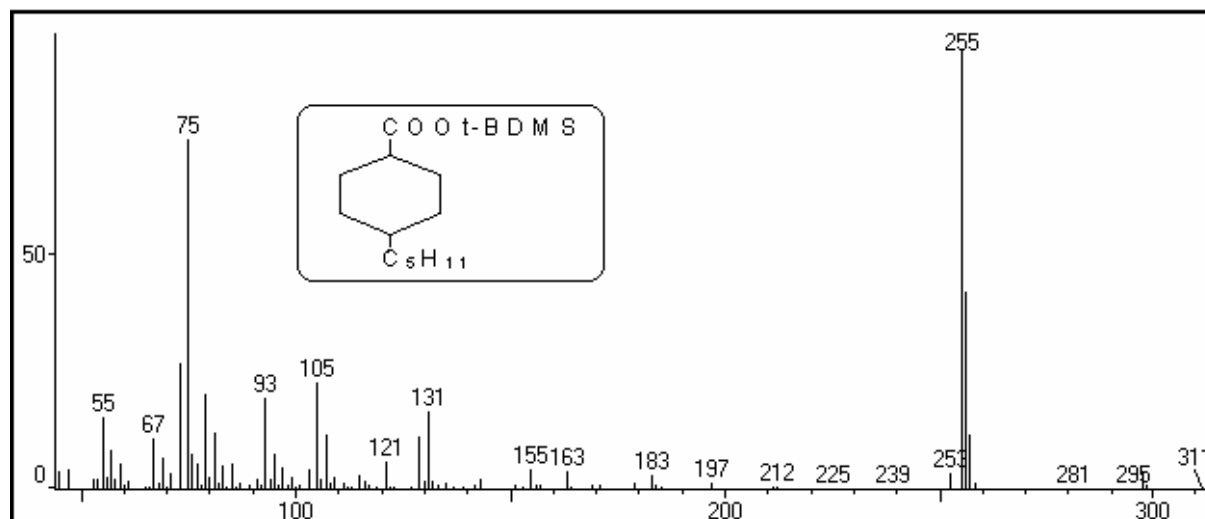


Figura 33. Espectro de Massas do composto $C_{22}H_{43}O_2$ – t-BDMS (70eV)

A **Figura 33** evidencia a predominância do pico base, que também corresponde ao pico de maior massa, para o íon $CH_3(CH_2)_{20}COO-SiC_2H_6$ ($m/z = 397$), de cujo valor subtraem-se 57 unidades para determinar sua massa molecular ($m/z = 397 - 57 = 340$). Percebe-se que com isto ocorre uma razoável simplificação no espectro de massas, indicando a estabilidade do composto derivatizado, correspondendo ao pico de maior massa ($m/z = 397$).

Na **Figura 34** tem-se o espectro de massas obtido no sistema GC/MS com 70 eV de energia de ionização (Impacto Eletrônico) para o t-BDMS derivado do ácido trans-4 pentil ciclohexanóico. Neste caso, o pico base, correspondente ao pico de maior massa, é o íon ($m/z = 255$), de cujo valor subtraem-se 57 unidades para determinar a massa molecular do ácido ($m/z = 255 - 57 = 198$). Esta massa corresponde ao ácido naftênico com 12 carbonos e $z = -2$ (um anel). Portanto, através dos resultados apresentados nas **Figuras 33 e 34** confirmam-se os íons previstos na seqüência de fragmentação (pico-base de cada composto e o $m/z = 75$) da **Figura 11**, item **3.2.2** e evidencia-se a estabilidade do compostos derivatizados com t-BDMS.

**Figura 34.** Espectro de Massas do composto $C_{12}H_{21}O_2$ – t-BDMS

A **Figura 35** apresenta o cromatograma da mistura de padrões de ácidos derivatizados com **TBDMSTFA** na concentração de 50 mg L^{-1} , utilizando a cromatografia gasosa com detector de Espectrometria de Massas (GC/MS), no modo SIM.

Através do cromatograma da **Figura 35** identificam-se claramente os picos correspondentes a cada ácido utilizado como padrão, os quais aparecem numerados em acordo com a seqüência de eluição da coluna. O pico referente ao padrão interno, encontra-se identificado como **PI**. Esta **Figura** mostra os íons (picos-base) para cada composto derivado de ácido com TBDMS-TFA, evidenciando uma excelente resolução nos cromatogramas de íons extraídos para os t-BDMS derivados da mistura de padrões de ácidos.

Este estudo da derivatização dos padrões foi útil para a aquisição dos demais dados reportados, uma vez que a identificação dos ácidos derivatizados é facilitada pelo aumento de sensibilidade e seletividade. Também, a utilização do modo SIM (monitoramento de íons selecionados) é grandemente facilitada, pois, permite definir uma relação de íons que correspondam a ácidos naftênicos teoricamente passíveis de serem encontrados na amostra em questão. Estes íons são aqueles representados na **Tabela IV**, item **3.2.2**. Nesta **Tabela**, excetuando os íons assinalados, os demais correspondem a ácidos naftênicos passíveis de serem encontrados nas amostras analisadas, com **z** variando entre 0 para ácidos lineares e **z** = -12 para ácidos com 6 anéis naftênicos.

As Figuras de Mérito para o sistema analítico (GC/MS) aplicado aos t-BDMS derivados dos ácidos utilizados como padrões de ácidos naftênicos, são apresentadas na **Tabela XII**. As curvas analíticas correspondentes para cada composto estudado estão apresentadas no **Anexo 2**. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir da média dos valores das áreas relativas (0,000431), encontradas para o ruído do branco (análise cromatográfica na ausência da amostra) e do desvio padrão correspondente (0,00033) aplicados nas expressões abaixo:

$$\text{LD (área)} = 0,000431 + 3 (0,00033) = 0,001421$$

$$\text{LQ (área)} = 0,000431 + 10 (0,00033) = 0,003731$$

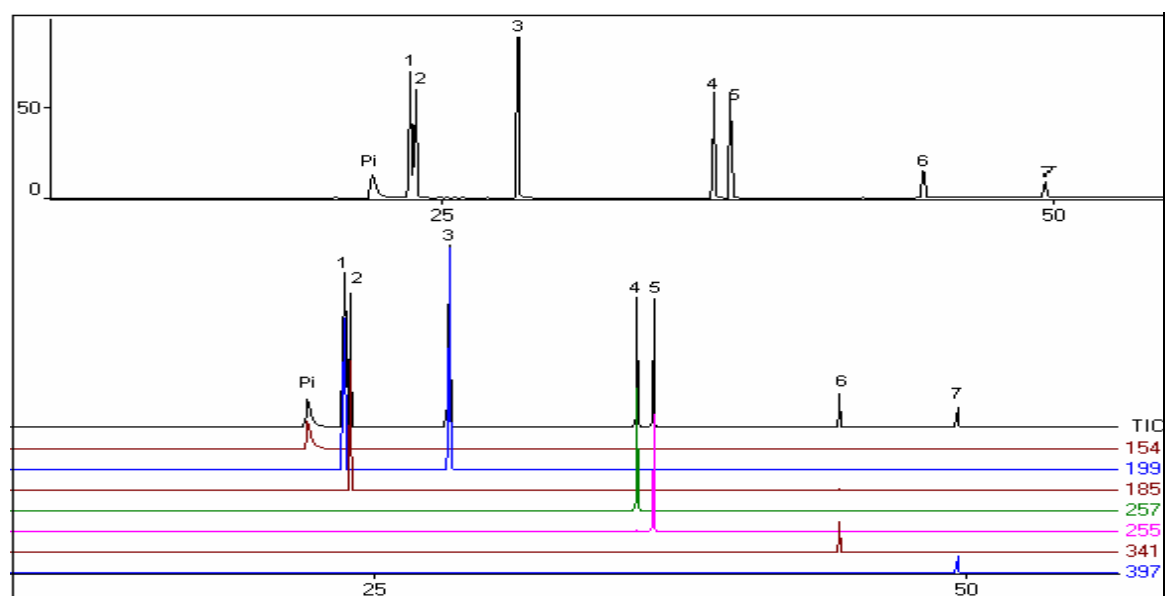


Figura 35. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para os t-BDMS derivados da mistura de padrões de ácidos, na concentração de 50 mg L^{-1} . Condições cromatográficas indicadas na **Tabela VI** e identificação dos picos conforme **Tabela XII**.

Tabela XII. Principais características do método cromatográfico GC/MS usado na análise dos ácidos naftênicos padrões derivatizados com TBDMSTFA, na concentração de 30 mg L⁻¹

pico	Nome	t _R (min)	f _{RR}	REC%	DVP%	equação da reta y = ax+b			LD mg L ⁻¹	LQ mg L ⁻¹
						a	b	R ²		
1	t-BDMS do 1metil 1ciclohexanocarboxílico	23,75	1,07	24,44	4,83	0,0179	0,158	0,9918	0,072	0,19
2	t-BDMS do ciclohexanocarboxílico	23,97	1,10	37,50	2,62	0,0315	-0,718	0,9950	0,063	0,14
3	t-BDMS do cicloheptanocarboxílico	28,19	1,97	32,35	2,95	0,0431	-0,221	0,9889	0,042	0,091
4	t-BDMS do dodecanocarboxílico	36,16	0,842	98,40	0,05	0,0240	-0,477	0,9951	0,084	0,17
5	t-BDMS do trans-4-pentilciclohexanocarboxílico	36,84	0,643	92,96	2,16	0,0157	0,174	0,9963	0,11	0,26
6	t-BDMS do octadecanocarboxílico	44,74	0,0921	104,4	2,82	0,00181	0,000401	0,9943	0,79	2,1
7	t-BDMS do docosanocarboxílico	49,71	0,0835	100,6	6,42	0,00194	0,0341	0,9957	0,89	2,2

Os valores calculados aplicam-se aos fatores de resposta (conforme **item 3.5.1** da parte Experimental), para obterem-se os respectivos limites em unidades de concentração (mg L^{-1}).

A exatidão da técnica GC/MS, para os t-BDMS derivados dos ácidos utilizados como padrões, foi avaliada com três misturas desses ácidos, S1, S2 e S3, conforme **Tabela XIII** porque não há disponibilidade de material com certificação.

Os resultados mostrados na **Tabela XIII** indicam uma correlação menor (entre os valores adicionados e encontrados) para o composto 3, o qual está apresentado na **Tabela XII** com o LQ mais baixo.

Tabela XIII. Cálculo da Exatidão para o procedimento analítico estudado com ácidos naftênicos padrões derivatizados com TBDMSTFA.

	MP	concentração (mg L^{-1})		Erro	Erro Relativo %
		Adicionada	Encontrada		
	1	60	47,83	-12,12	20,19
	2	40	34,56	-5,442	13,60
	3	50	64,15	14,15	28,30
S1	4	100	90,81	- 9,191	9,191
	5	160	162,5	2,544	1,602
	6	140	148,8	8,833	6,311
	7	200	208,6	8,583	4,304
	1	50	39,53	-10,07	20,14
	3	100	82,77	-17,23	17,23
	4	200	191,8	- 8,223	4,112
S	5	60	58,94	- 1,061	1,774
2	6	80	88,50	8,504	10,63
	7	160	168,4	8,372	5,231
	2	130	113,6	- 16,43	12,60
	3	80	92,27	12,27	15,34
	4	150	141,3	- 8,751	5,832
S3	5	80	77,33	- 2,663	3,333
	6	180	190,9	10,93	6,072
	7	40	43,25	3,253	8,131

MP - mistura de padrões Comp - composto

4.3.2 Ácidos Naftênicos do GOP

A partir dos resultados obtidos, inclusive aqueles empregando Metanol e BF_3 na derivatização dos ácidos, optou-se pela utilização da extração líquido-líquido na etapa, de pré-concentração inicial. Ao extrato ácido resultante desta técnica aplicou-se a extração com resina A-27, a qual produziu um extrato de ácidos isento dos interferentes presentes na primeira etapa. Esta técnica foi aplicada usando SPE em batelada, seguida de extração por ultra-som, o que diminuiu consideravelmente o tempo de análise, reduzindo também a exposição do analista aos solventes orgânicos utilizados.

A **Figura 36** apresenta o cromatograma do íon total (GC/MS - modo SCAN) para os t-BDMS derivados dos ácidos da amostra de GOP, extraídos pela metodologia desenvolvida neste trabalho.

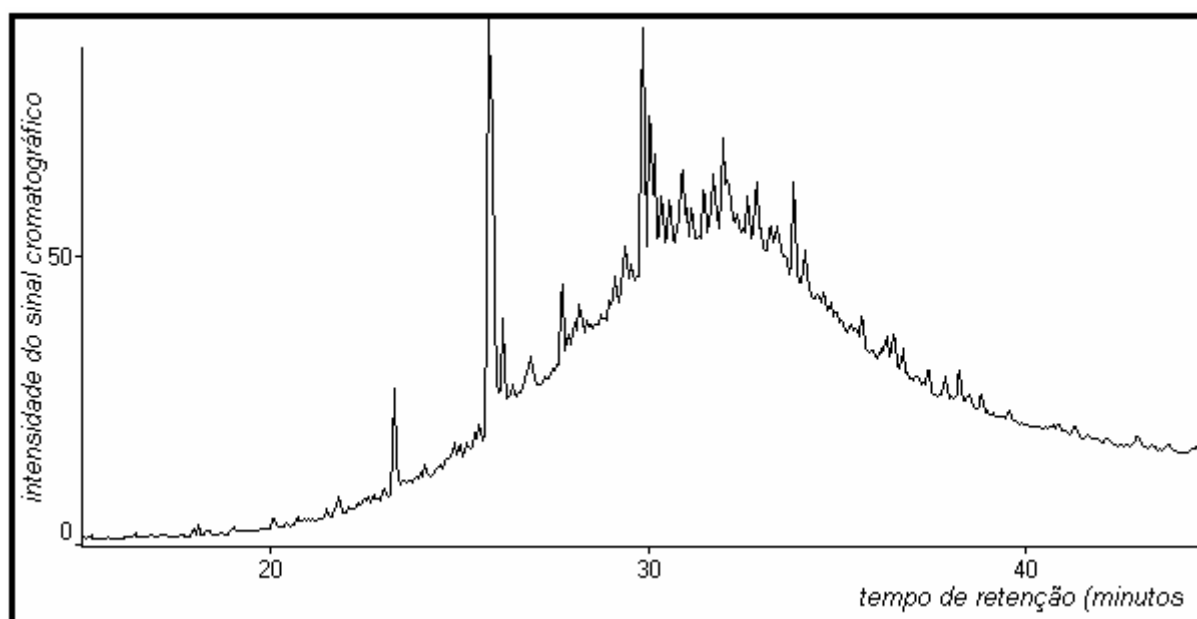


Figura 36. Cromatograma do Íon Total para o extrato derivatizado do GOP, obtido a partir da extração em fase sólida aplicada à fração ácida obtida da extração líquido-líquido. As condições cromatográficas estão indicadas na **Tabela VI**.

Esta **Figura** apresenta o perfil típico dos derivados de combustíveis fósseis, com uma região bastante pronunciada correspondendo a uma UCM (*Unresolved Complex Mixture* - mistura complexa não resolvida (MCNR) –). Ainda que este cromatograma não tenha viabilizado uma análise esclarecedora sobre a composição do GOP, o resultado permitiu que se extraíssem os cromatogramas de monitoramento de íons (EMIC – *Extracted Monitored Ions Chromatograms*) através da busca dos íons $[\text{M}+57]^+$,

conforme indicado na **Tabela IV**, nos espectros de massas correspondentes. Com o auxílio desta tabela tornou-se então possível fazer a seleção dos íons e monitorá-los no modo SIM. A partir desta seleção, as amostras foram novamente cromatografadas no sistema GC/MS (modo SIM), selecionando apenas os íons de interesse e obtendo o Cromatograma pelo Monitoramento de Íons Selecionados (MIC – *Monitored Ion Chromatogram*). Esta sistemática pode ser considerada como um “*clean up*” eletrônico da amostra.

Os cromatogramas mostrados nas Figuras 37, 38, 39, 40, 41 e 42 registram os resultados da análise por monitoramento de íons de interesse. A melhor condição cromatográfica foi buscada separadamente para cada grupo de íons representativos, de $z = 0$; $z = ^-2$; $z = ^-4$; $z = ^-6$; $z = ^-8$ e $z = ^-10$, respectivamente. Estas condições diferenciadas estão apresentadas na Tabela VI (Parte Experimental).

A **Figura 37** apresenta o resultado da análise por GC/MS, monitorando o grupo de íons representativos dos t-BDMS derivados dos ácidos não anelares ($z = 0$), permitindo visualizar, com clareza, a separação dos compostos por famílias de isômeros, correspondentes a cada íon base (**Tabela IV**). Como já foi discutido anteriormente, estes compostos não são naftênicos, na realidade, segundo a definição química. Entretanto quando se estudam os ácidos do petróleo, estes são classificados como “*ácidos naftênicos com $z = 0$* ”.

Observa-se que o número de carbonos variou de 7 a 29 e a massa molecular de 130 a 438 Dalton, bem como a presença de vários isômeros para cada valor de íon base $[M + 57]^+$, correspondente aos ácidos ($C_nH_{2n}O_2$ -t-BDMS). Por outro lado, o número de isômeros aumenta à medida que n aumenta, salientando-se que o composto majoritário em cada série é aquele de cadeia linear. O registro dos íons 509, 523 e 537 demonstra a ausência dos ácidos correspondentes, comprovando a predominância de ácidos saturados não cíclicos de menor peso molecular na fração de petróleo analisada.

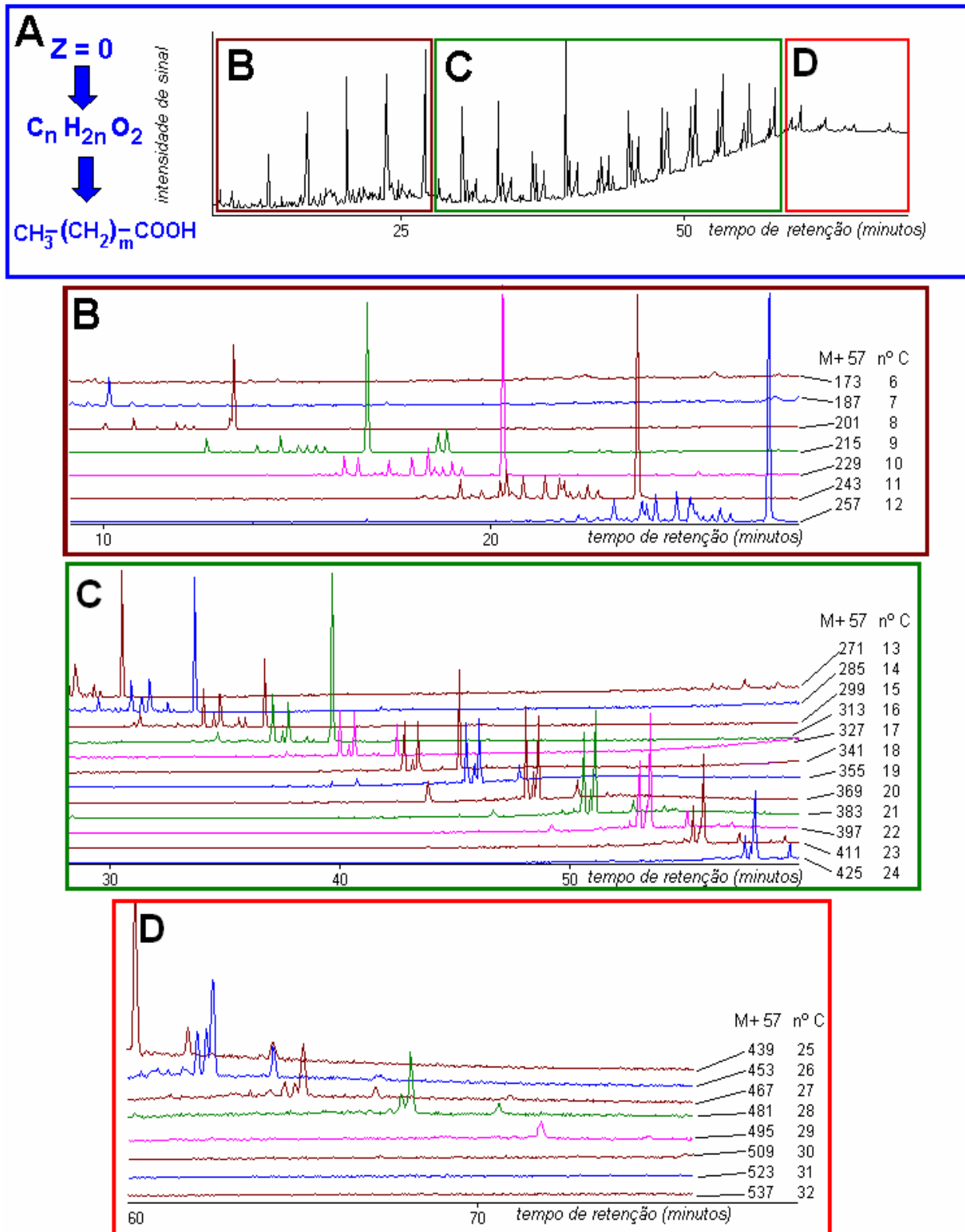


Figura 37. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, com $z = 0$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = 0$; **(B)**, **(C)** e **(D)** representam uma ampliação da **Figura** original, para melhor visualização, com os cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

A **Figura 38** apresenta a análise do extrato de ácidos naftênicos do GOP, derivatizados com TBDMSTFA, monitorando apenas os íons representativos dos ácidos com $z = -2$. A figura, além de apresentar os cromatogramas, indica também (ver **Figura 38 A**) as possíveis estruturas químicas dos ácidos com $z = -2$.

Analisando os cromatogramas da **Figura 38** identifica-se a presença dos ácidos naftênicos com um anel na molécula, contendo ao todo entre 9 e 23 átomos de carbono, representados pelos íons 213 (9C), 227 (10C), 241 (11C), 269 (13C), 339 (18C), 381 (21C), 395 (22C) e 409 (23C). Observa-se a presença de vários isômeros, bem como, a interferência entre os sinais dos quatro primeiros íons, o que, além dos isômeros, pode ser atribuído à presença de congêneres (compostos que produzem as mesmas fragmentações mas têm peso molecular diferente). Este fato é particularmente significativo para os íons 213, 227, 241 e 269. Encontram-se picos cromatográficos para estes íons na região acima de 30 minutos, os quais provavelmente resultam da fragmentação de moléculas maiores. Outro fato interessante e, aparentemente, sem explicação química, é a ausência de compostos com 12, 15, 16 e 17 átomos de carbono.

Na **Figura 39** tem-se os cromatogramas do extrato de ácidos naftênicos do GOP, derivatizados com TBDMSTFA, monitorando os ácidos naftênicos com $z = -4$, ou seja, com dois anéis na molécula. A **Figura 39A** apresenta as três possíveis estruturas para estes ácidos. Foram identificados compostos com íons 267, 281, 295, 309, 323, 337 e 351, representando ácidos de 13 a 19 átomos de carbono. Neste caso também ocorre o mesmo comportamento detectado na **Figura 38**, ou seja, os picos correspondentes às menores massas (íons 267 e 281) também aparecem na região de massas maiores indicando serem, possivelmente, fragmentos estáveis derivados de ácidos de maior massa molecular.

Por outro lado, a literatura registra que estes dois íons podem ser provenientes de sangria da coluna cromatográfica [79]. Desta forma, é difícil definir se os picos detectados na segunda metade do cromatograma extraído para os íons 267 e 281, pertencem a ácidos naftênicos ou a interferentes derivados do silicone presente na fase estacionária.

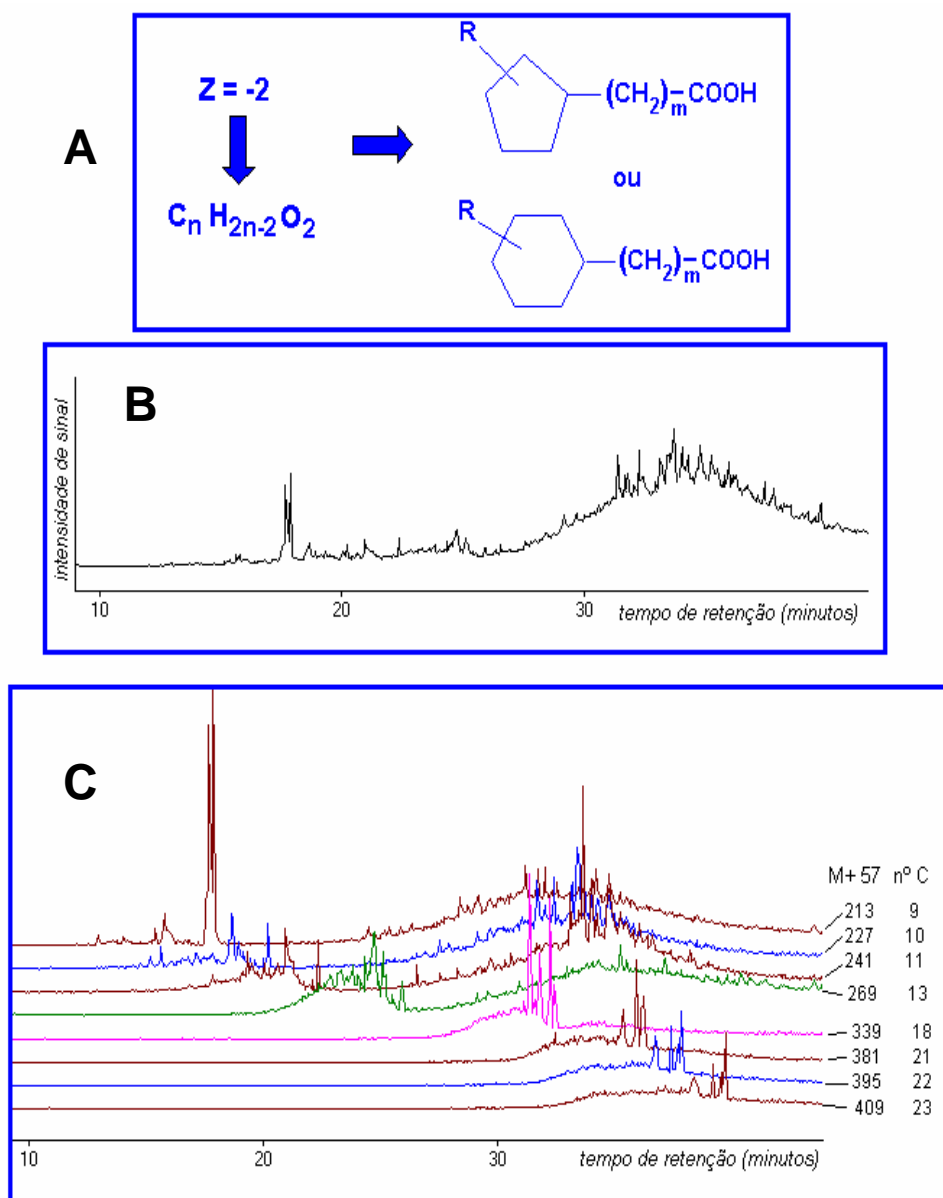


Figura 38. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para $z = -2$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = -2$; **(B)** Cromatograma global e **(C)** Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

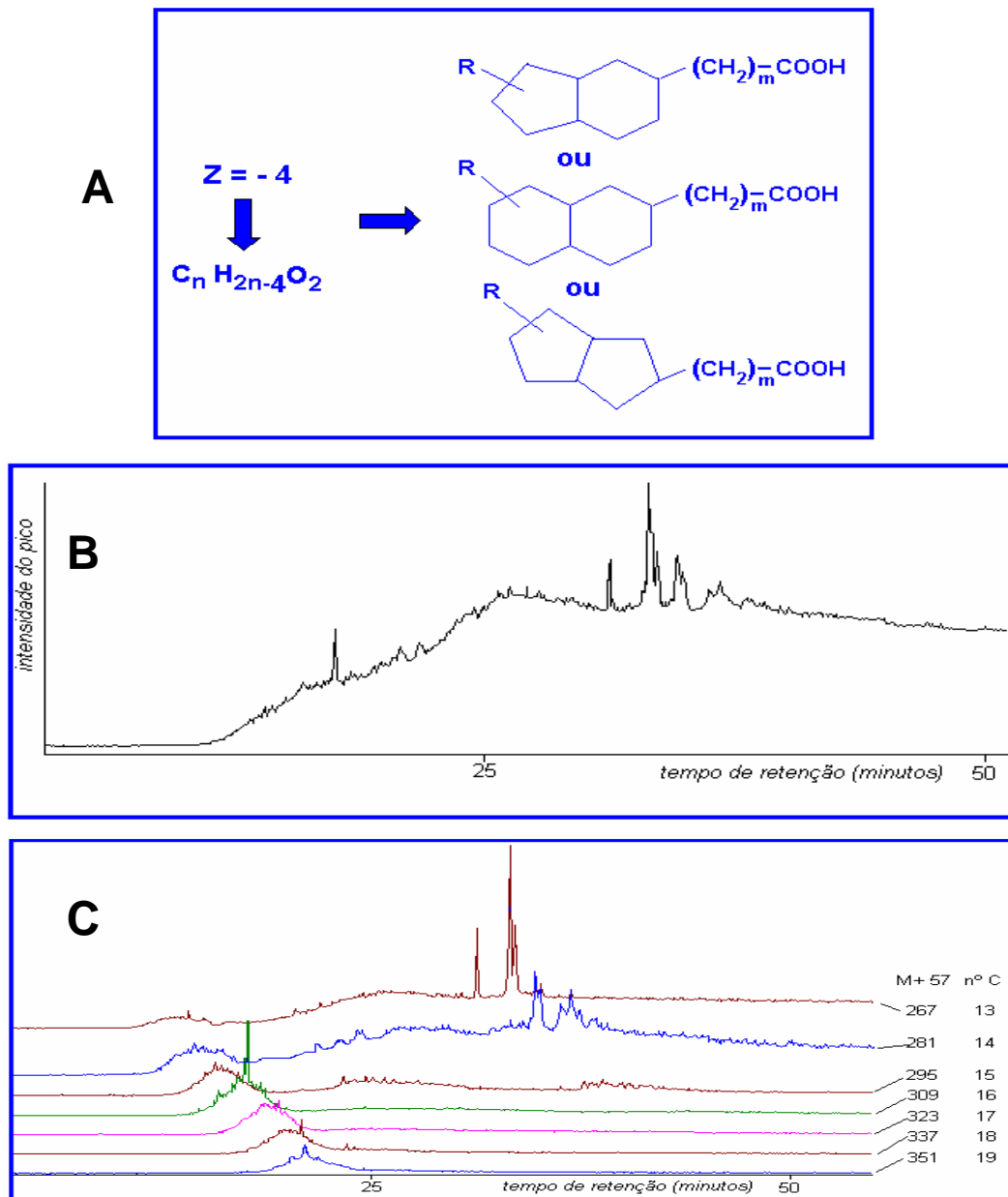


Figura 39. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para $z = -4$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = -4$; **(B)** Cromatograma global e **(C)** Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

Outro fato a destacar é que, à medida que o número de anéis aumenta, diminui o número de íons detectados, mas aumenta o número de isômeros devido às diferentes possibilidades de arranjar os ligantes em torno dos anéis condensados. Isto faz com que se perceba novamente a presença da UCM (mistura não resolvida), encontrada no Cromatograma do íon Total para esta amostra (**Figura 31**).

A **Figura 40** apresenta o cromatograma no modo SIM, para os t-BDMS derivados dos ácidos ($C_nH_{2n-6}O_2$) encontrados na amostra de GOP, que contém 3 anéis por molécula. Os ácidos naftênicos aqui detectados, incluídos na série com $z = -6$, estão representados pelos íons 293, 307, 321, 349, 363, 377 e 419. Percebe-se a pouca resolução das curvas representativas de cada família, indicando a presença de vários isômeros para os íons identificados. O íon 377, entretanto, apresenta um pico bem resolvido, correspondente ao isômero majoritário, enquanto os demais não fornecem essa informação. A maior complexidade dos ácidos é evidente a partir da análise visual da “banda” presente no cromatograma global e das “bandas” que se repetem nos cromatogramas de íons extraídos, em especial para os íons 293, 307 e 321.

No cromatograma da **Figura 41** há seis famílias, cada qual com uma série de compostos semelhantes, percebidas através dos íons; 319, 375, 389, 403, 417 e 431. O íon 319 é mostrado por uma curva com pouca resolução, indicando a possibilidade da presença de vários isômeros. Nessa curva não há registro de um pico majoritário, marcando claramente a ausência de um isômero principal para 17 átomos de carbono. Os demais íons aparecem em curvas bem separadas, acompanhando a relação massa/carga e tempo de retenção, numa seqüência lógica. Os referidos íons aparecem em picos bem resolvidos para cada valor de $M+57$, indicando existir em cada série compostos mais estáveis e, em decorrência, majoritários.

As séries homólogas com 5 anéis na molécula ($z=-10$), estão representadas pelos cromatogramas de seus íons respectivos na **Figura 42**, de cuja análise identifica-se a presença de 6 séries com sinais pouco resolvidos (principalmente para os 4 últimos) e, a ausência de compostos majoritários e compostos mais pesados (além de 24 carbonos na molécula), como fica demonstrado pelos demais sinais.

A análise via GC/MS dos t-BDMS derivados de ácidos do GOP demonstrou a ausência de compostos nas séries com 6 ou mais anéis.

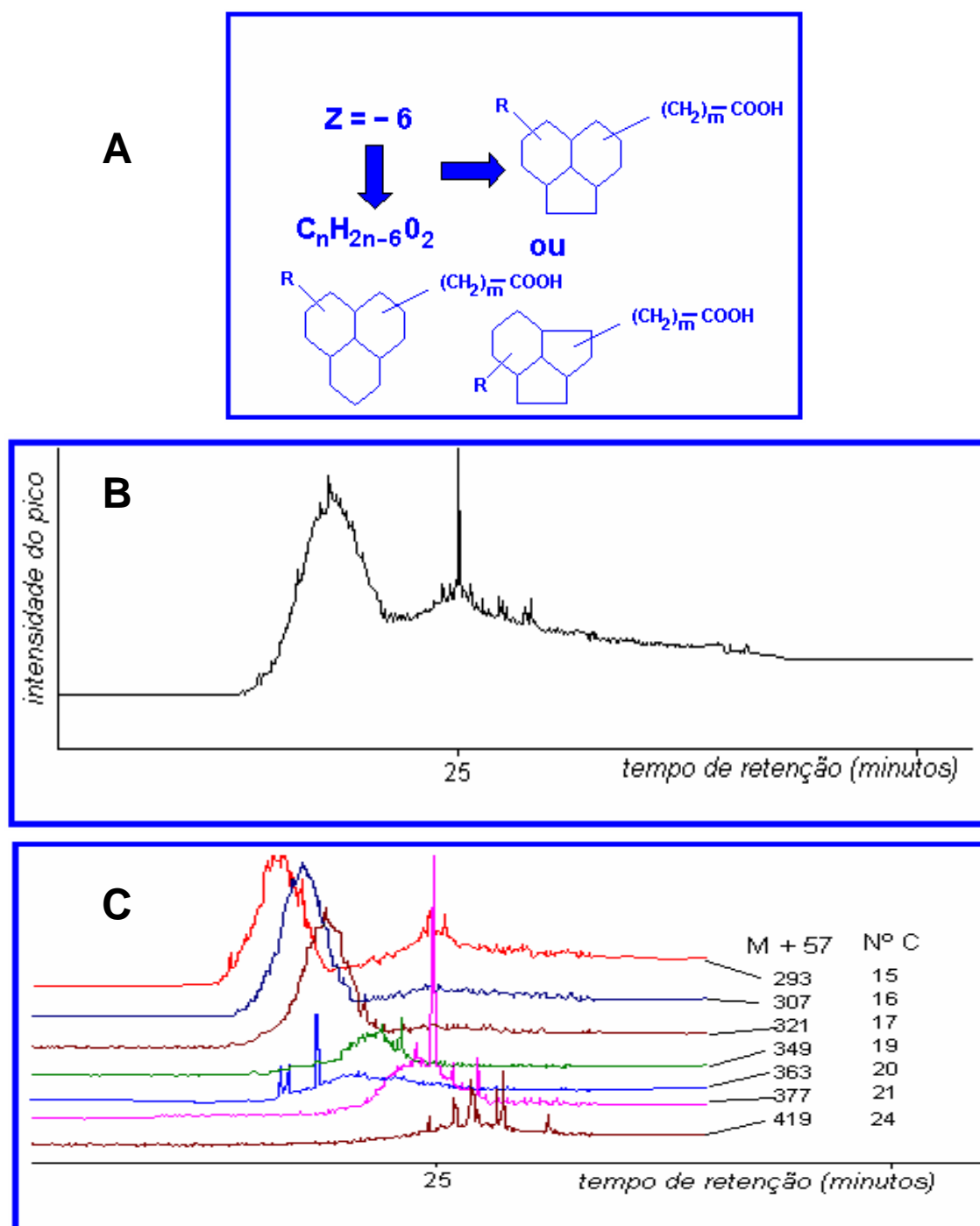


Figura 40. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos niftênicos derivatizados do GOP, para $z = -6$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = -6$; **(B)** Cromatograma global e **(C)** Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na *Tabela VI*.

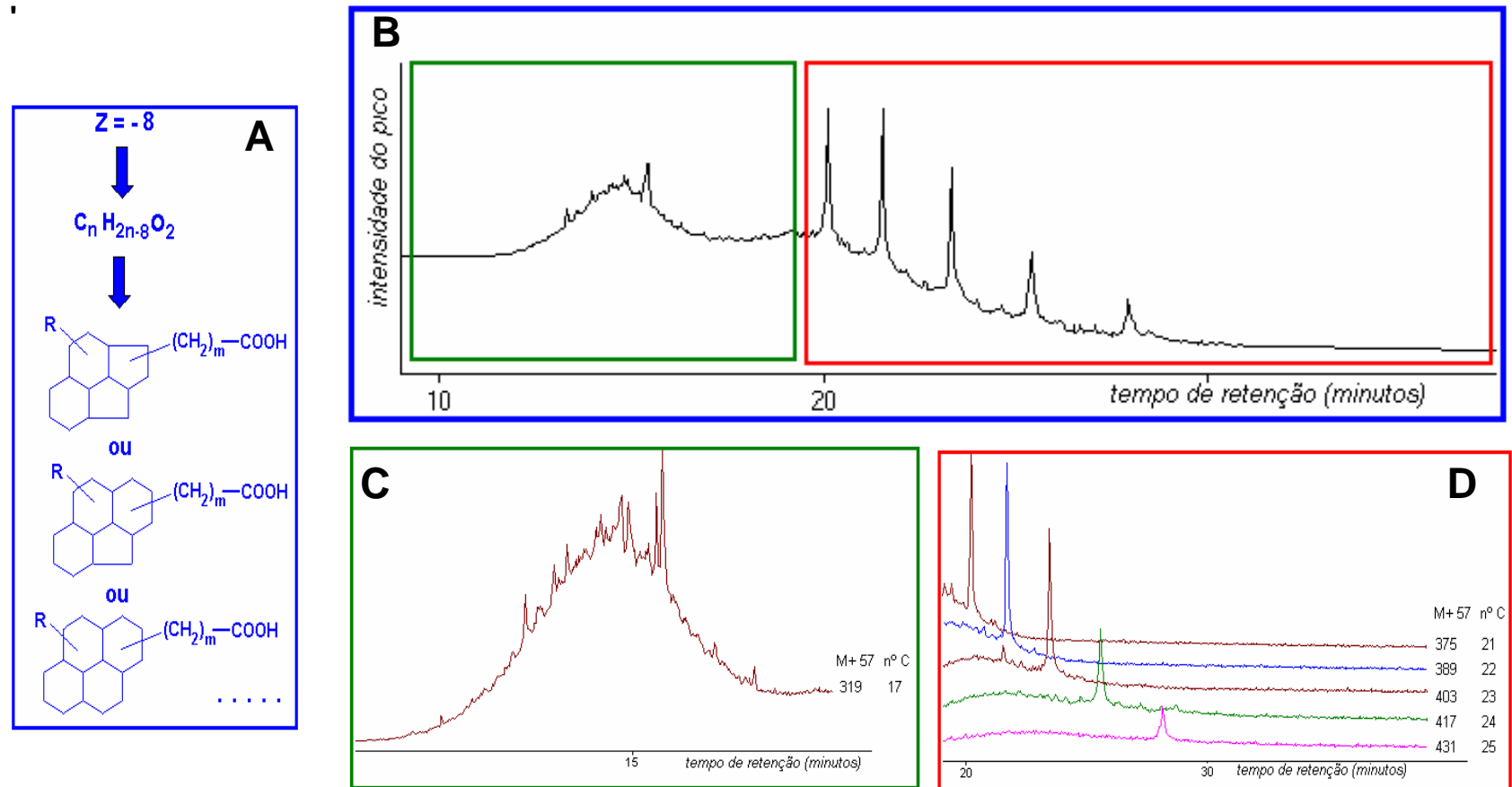


Figura 41. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para $z = -8$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = -8$; **(B)** Cromatograma global e **(C)** e **(D)** Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

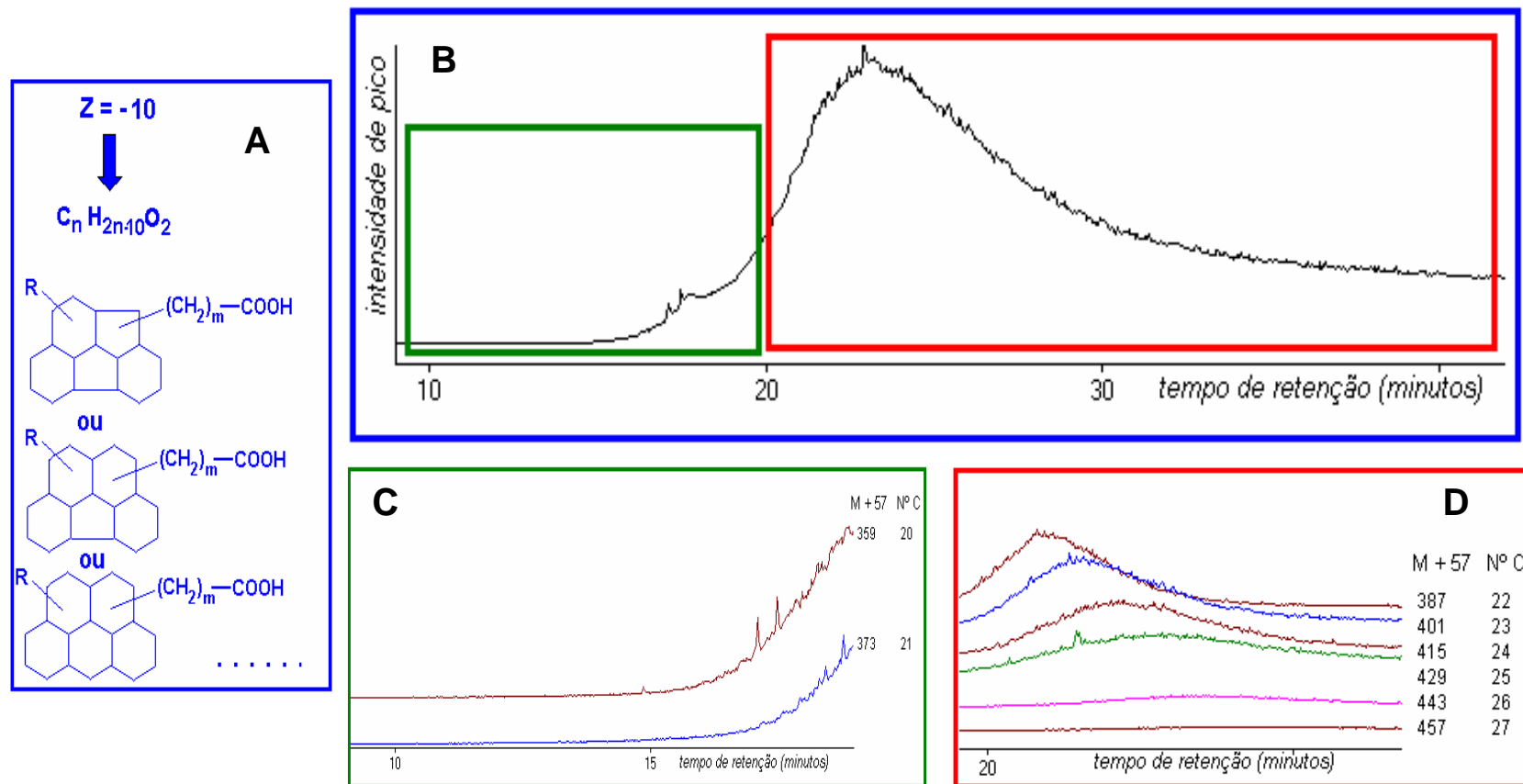


Figura 42. Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados do GOP, para $z = -10$. **(A)** Estrutura química dos ácidos com $z = -10$; **(B)** Cromatograma global e **(C)** e **(D)** Cromatogramas parciais indicando a distribuição dos ácidos de acordo com o número de átomos de carbono. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

4.3.3 Ácidos Naftênicos da Amostra Comercial (Merichem)

Os resultados da análise da amostra de ácidos da companhia Merichem, estão apresentados nas Figuras 43, 44, 45 e 46. Não foram encontrados ácidos com z superior a 6, ou seja, com mais de três anéis por molécula.

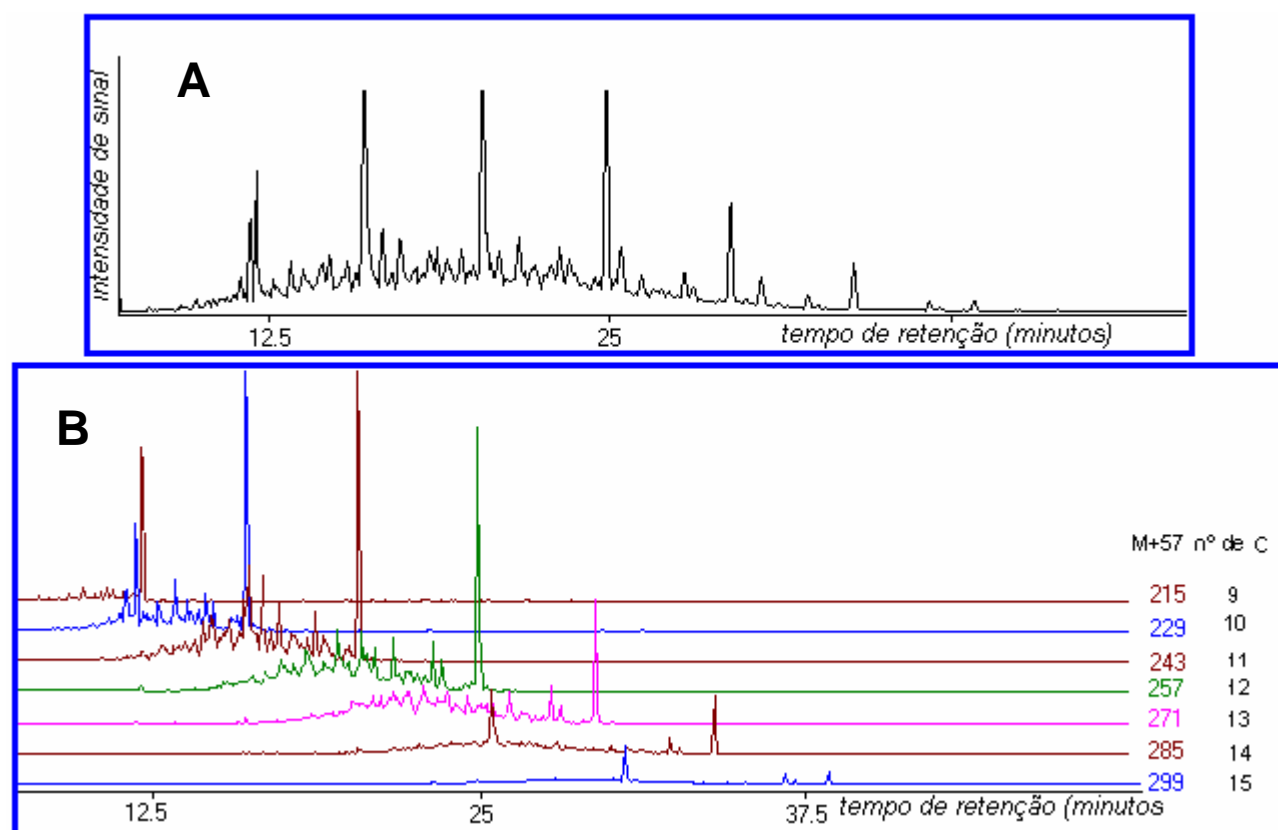


Figura 43. (A) e (B) Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $z = 0$. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

A análise da **Figura 43** permite a identificação de ácidos saturados de cadeia aberta na amostra comercial, contendo de 9 a 15 átomos de carbono por molécula. Através do uso de padrões, pode-se afirmar que os picos majoritários correspondem aos ácidos não ramificados.

Na **Figura 44** tem-se também a distribuição de ácidos entre 9 e 15 átomos de carbono, contendo agora um anel por molécula. O composto majoritário na mistura tem 11 átomos de carbono.

Os ácidos naftênicos com dois anéis por molécula igualmente contêm entre 9 e 15 átomos de carbono, como pode ser constatado na Figura 45.

A mesma faixa de átomos de carbono se apresenta entre os ácidos naftênicos trianelares (**Figura 46**) para esta amostra. Analisando esses resultados, percebem-se sinais mais pronunciados para os compostos não anelares e um decréscimo na resolução do sinal com o aumento do número de carbonos e da deficiência de hidrogênio, já que para cada anel adicional há 2 hidrogênios a menos.

Os dados apresentados neste trabalho mostram a necessidade de uma análise muito elaborada, na busca de resultados esclarecedores, em relação aos ácidos naftênicos., envolvendo processos exaustivos de extração, separação e etapas de reação química anteriores à caracterização por GC/MS. Em acordo com Clemente e colaboradores.[79], a análise de ácidos naftênicos apresenta três grandes desafios: a) a caracterização da estrutura de cada composto; b) a determinação da concentração total de ácidos naftênicos na amostra e c) a determinação da concentração de cada ácido na mistura. Progressos têm sido feitos em relação ao segundo desafio, através do desenvolvimento de métodos por cromatografia em fase gasosa, porém há ainda muito trabalho a ser realizado para que estes desafios sejam superados.

Comparando-se os resultados obtidos através da mesma técnica (GC/MS), para as amostras derivatizadas com metanol-BF₃ e as amostras derivatizadas com terc-butildimetilsilil evidencia-se que os resultados são mais elucidativos para os t-BDMS derivados do que para os metil-ésteres derivados.

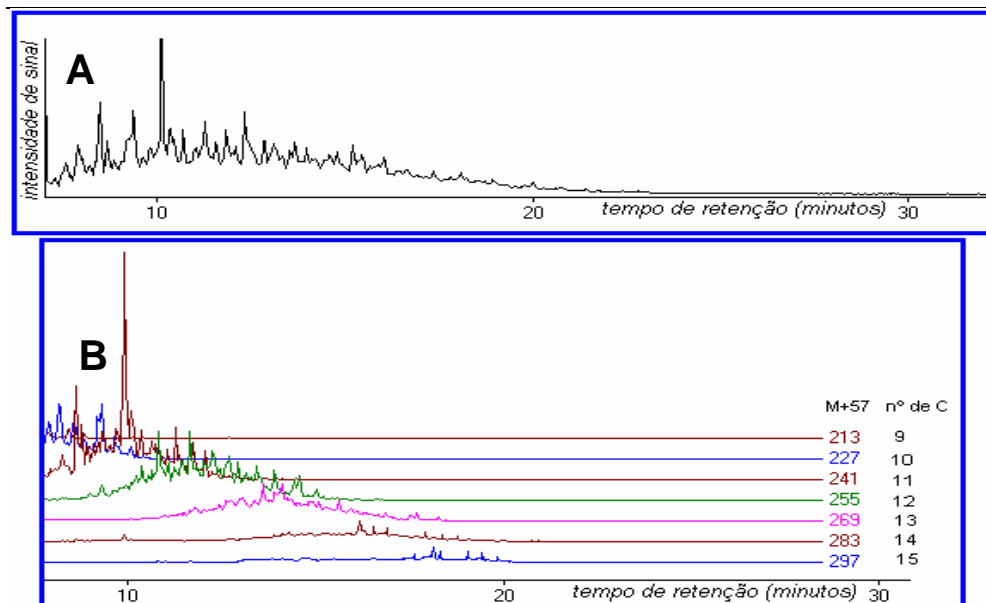


Figura 44. (A) e (B) Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $z = -2$. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

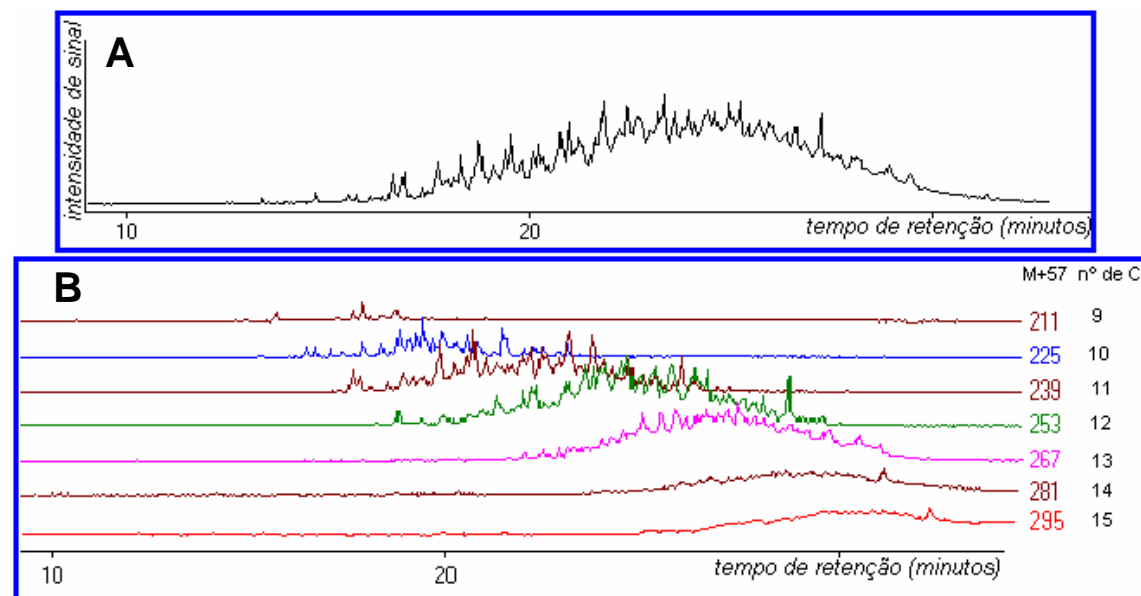


Figura 45. (A) e (B). Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $z = -4$. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

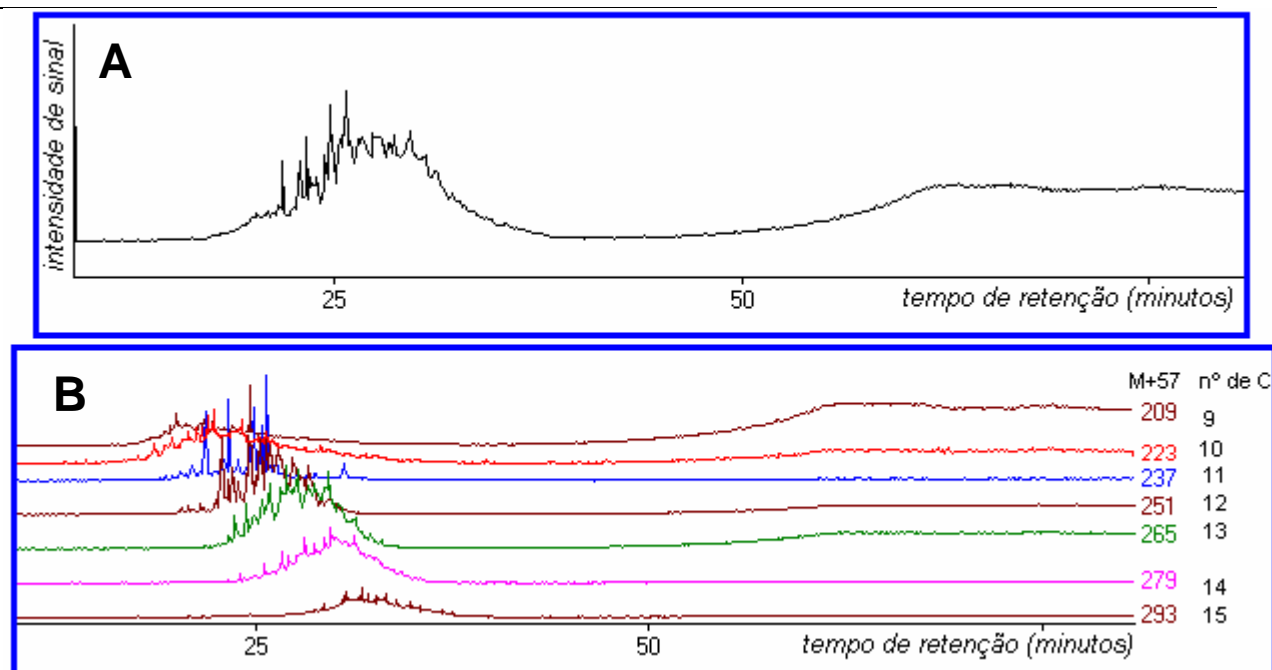


Figura 46. (A) e (B). Cromatograma do monitoramento de íons e cromatogramas de íons extraídos para o extrato de ácidos naftênicos derivatizados da amostra comercial MERICHEM, com $z = -6$. As condições cromatográficas estão descritas na **Tabela VI**.

3ª PARTE: ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CAPACIDADE CORROSIVA DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS DO GOP

Nesta etapa do trabalho são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os testes de corrosão realizados com a amostra de GOP, a fim de relacionar este material a alguns dos problemas de corrosão encontrados em torres de processamento de petróleo com elevado índice de acidez, como é o caso de grande parte do petróleo brasileiro processado atualmente.

4.4 Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados, medindo-se a variação do potencial de corrosão (E_{corr}) de eletrodos de aço ABNT 1010, em diferentes tempos de imersão em GOP a 300 °C. A **Figura 47** apresenta as curvas de variação de E_{corr} com o tempo, para as placas de aço imersas em solução de acetato de sódio, após exposição em GOP durante 7, 20 e 40 dias.

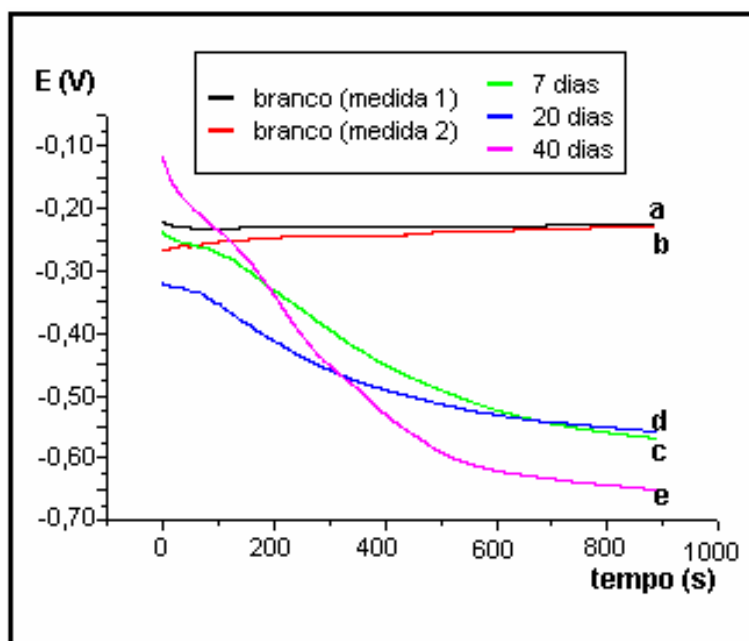


Figura 47. Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo para as amostras de aço (ABNT 1010) previamente expostas ao GOP.

As curvas **a** e **b** (**Figura 47**) indicam a reprodutibilidade da variação do E_{corr} para um corpo de prova que permaneceu durante 7 dias imerso em GOP à temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Observa-se que o potencial de corrosão manteve um valor estável em torno de -230 mV , correspondente à região da transição ativo-passivo [140].

A curva **c** apresenta os resultados de E_{corr} para o aço no mesmo tempo de imersão sob temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verifica-se neste caso o decaimento do E_{corr} para valores mais negativos, em torno de -600 mV , correspondente à região ativa do metal, de acordo com dados termodinâmicos, conforme apresentado no Diagrama de Pourbaix para o ferro em água (apresentado para efeito de ilustração na **Figura 48**) [141]. Estes resultados indicam a presença de um processo corrosivo na superfície do eletrodo, decorrente da exposição do material em GOP a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O aumento do tempo de imersão para 20 dias (curva **d**) e para 40 dias (curva **e**) provoca um decaimento mais rápido do E_{corr} para valores ativos sugerindo uma elevada taxa de dissolução do metal.

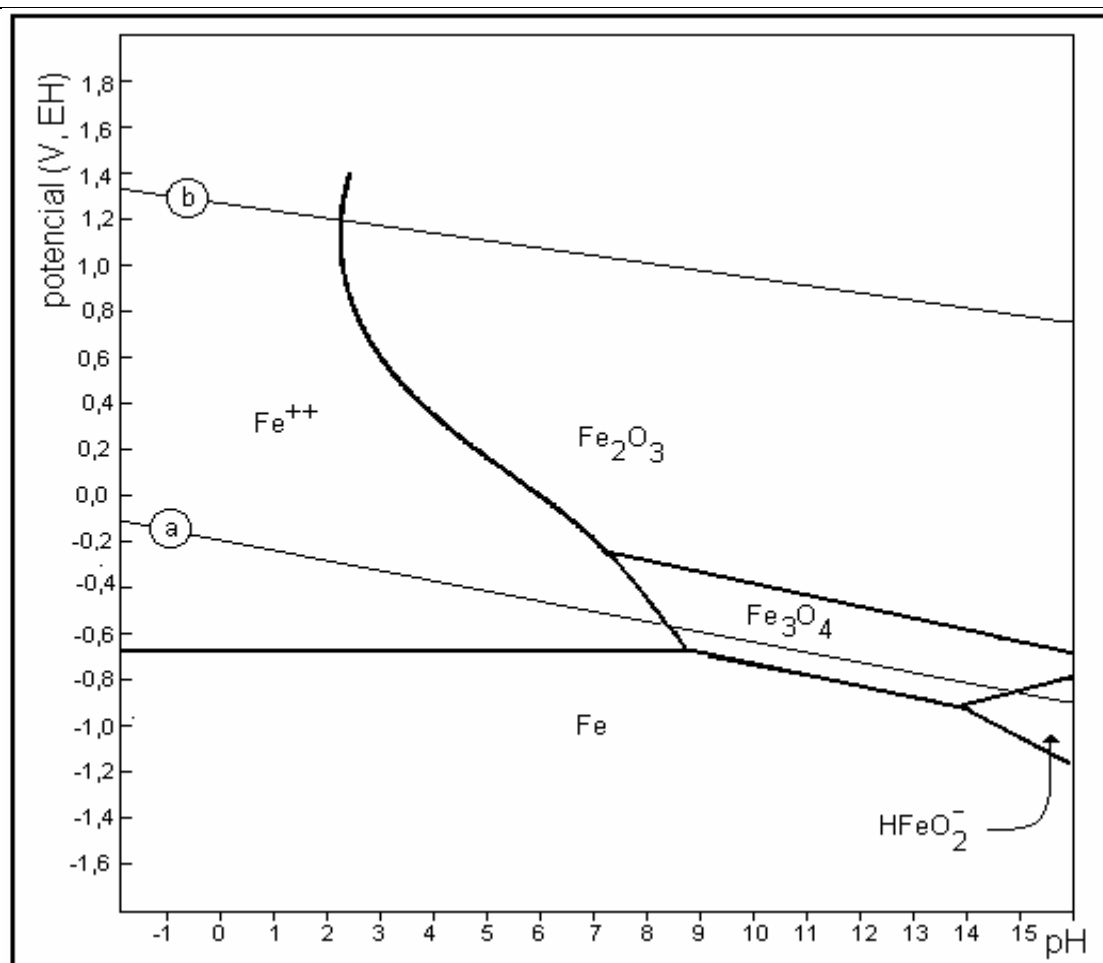


Figura 48. Diagrama de Pourbaix para o ferro [141].

Com o objetivo de comparar a resistência do aço após 7 dias de imersão em GOP a temperatura ambiente e a 300 °C foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no potencial de circuito aberto. A **Figura 49** representa os diagramas de Bode para estes eletrodos imersos em solução de acetato de sódio. Neste diagrama encontram-se plotados, os valores da magnitude da impedância, sob forma de $\log |z|$ e do ângulo de fase (θ) em relação à frequência ($\log f$).

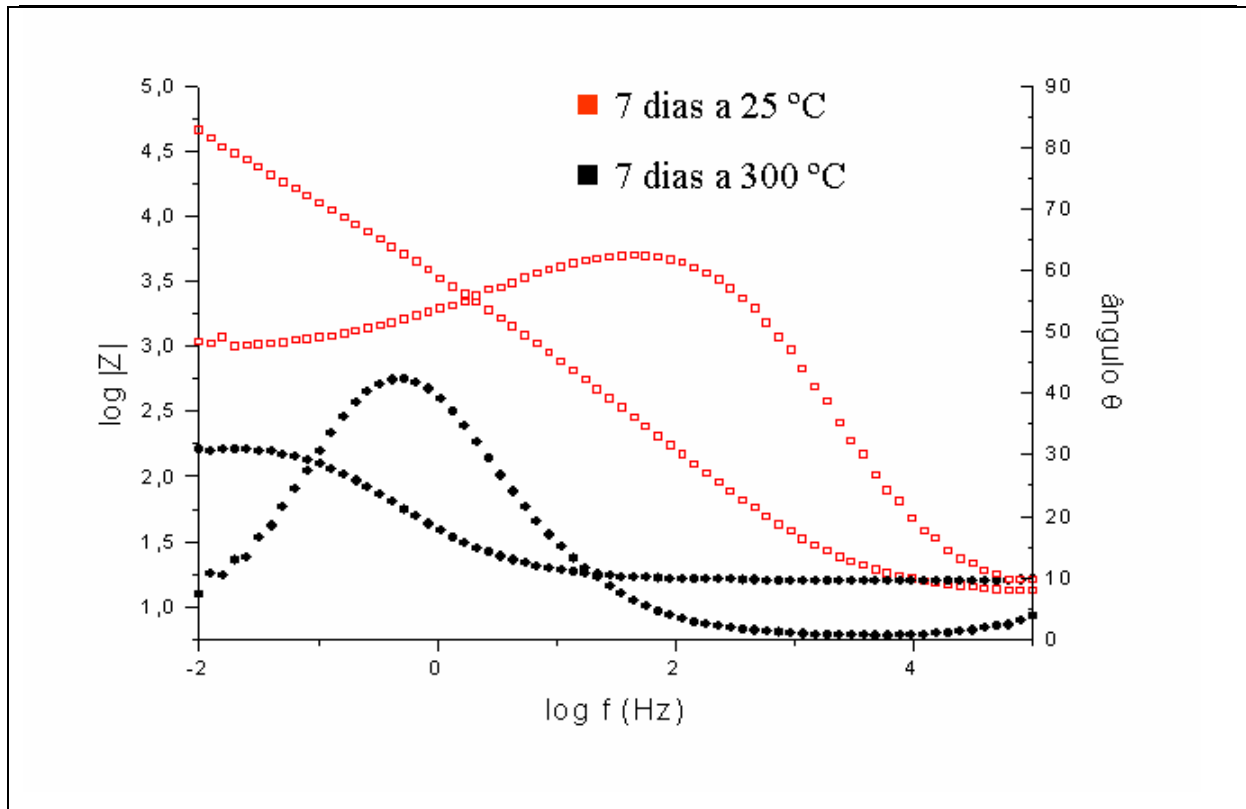


Figura 49. Diagramas de Bode para o aço imerso em acetato de sódio.

Observa-se que ocorre uma diminuição significativa da resistência de polarização do aço que foi exposto à temperatura de 300 °C, comparativamente ao que foi mantido a 25 °C, que é atribuída a um aumento da taxa de dissolução do metal, devido à formação de um filme menos protetor. Estes resultados são concordantes com outros trabalhos apresentados na literatura [6,87,142], os quais afirmam que os ácidos naftênicos são agentes corrosivos em temperaturas superiores a 200 °C.

5. CONCLUSÕES

Considerando que os ácidos carboxílicos presentes nas amostras de petróleo e derivados estão em baixa concentração e, que estas matrizes constituem-se de misturas muito complexas, contendo uma grande variedade de compostos com muitos isômeros de uma mesma família, os métodos desenvolvidos apresentaram-se eficientes para a separação e caracterização das amostras.

Com os dados obtidos no presente trabalho pode-se elaborar as seguintes conclusões:

- Os resultados preliminares dos processos extrativos empregando resinas de troca iônica, sílica e extração líquido-líquido, mostram uma boa eficiência na extração dos compostos ácidos para a amostra estudada;

- Dentre os processos extrativos utilizados, em um primeiro momento, a extração líquido-líquido apresentou melhor performance, recuperando a maioria dos analitos adicionados. Entretanto, na extração líquido-líquido ocorre a co-extração de diversos outros compostos que não são de interesse, produzindo extratos muito contaminados, dificultando o isolamento dos ésteres metílicos;

- As resinas de troca iônica aparecem como materiais mais seletivos, apresentando extratos mais limpos, mas não apresentaram boa recuperação para todos os compostos;

- A melhor rota de extração dos ácidos foi a que faz uso da extração líquido-líquido seguida da extração em fase sólida com resina A-27, com a dessorção por ultra-som;

- A derivatização com terc butil dimetil silil trifluoracetamida facilitou a análise cromatográfica (GC/MS) dos ácidos extraídos, permitindo a identificação das famílias de acordo com o número de átomos de carbono e número de anéis por molécula;

- A fração ácida da amostra analisada é constituída por ácidos carboxílicos com cadeias lineares alquílicas e com cadeias cíclicas (naftênicas) com até 4 anéis por molécula;

- O método analítico usando GC/MS apresentou-se adequado para a identificação dos ácidos carboxílicos, especialmente pela possibilidade de usar os modos SCAN e SIM, alternativamente, na identificação dos mesmos.

- Resultados similares foram obtidos para a análise de uma mistura comercial de ácidos naftênicos;

- Foi verificado o efeito corrosivo da amostra de GOP sobre amostras de aço ASTM 1010, sendo encontrados resultados coerentes com a literatura.

6. PROPOSTA DE ATIVIDADES FUTURAS

O conteúdo do presente trabalho descortina possibilidades para outras pesquisas, conforme pode ser acompanhado nos seguintes temas listados:

- Aplicar o método extrativo, derivativo e analítico, tanto para o óleo cru (petróleo) quanto para o resíduo da destilação atmosférica (RAT).
- Verificar o efeito corrosivo de amostras de petróleo e de RAT, além de comparar com a corrosividade do GOP.
- Analisar as amostras de GOP, petróleo e RAT via cromatografia bidimensional abrangente (GCXGC), acoplada ao espectrômetro de massas de tempo de voo (MS-TOF) para detecção dos ácidos naftênicos.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

1. Trabalhos resumidos em eventos

1. OLIVEIRA, Eniz Conceição; RODRIGUES, Maria Regina Alves; ZINI, Cláudia Alcaraz, VALE, Maria Goreti Rodrigues, **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**; CARAMÃO, Elina Bastos, Identification of Alkyl Carbazoles and Alkyl Benzocarbazoles in Brazilian Petroleum, In: 28 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Las Vegas, USA, Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2005.

2. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori, Analysis of Tert-Butyldimethylsilyl Derivatives in Heavy Gas Oil from Brazilian Naphthenic Acids by GC/EI-MS, In: 28 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Las Vegas, USA, Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2005.

3. OLIVEIRA, Eniz C. , ZINI, Cláudia Alcaraz, VALE, Maria Goreti, RODRIGUES, Maria Regina, **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**; CARAMÃO, Elina Bastos. Extraction of Nitrogen Compounds from Heavy Gas Oil using Preparative Liquid Chromatography and Three Different Stationary Phases. X COLACRO, 2004, Campos do Jordão/SP.

4. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, SANCHES FILHO, Pedro José, PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori, Gas Chromatography Study of Naphthenic Acids from Brazilian Petroleum In: 27 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Riva del Garda. Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2004. v.1. p.N01 - N01

5. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, GRUBER, L., **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, VALE, Maria Goreti Rodrigues Isolamento de Compostos Nitrogenados em Gasóleo Pesado usando Cromatografia de Coordenação (Cromossorb/FeCl₃) In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27 Reunião

Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador. Anais do XXVI CLAQ e da 27 RASBQ. , 2004.

6. OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, LOPES, A. S., VALE, Maria Goreti Rodrigues, **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, GC-NPD Applied to the Characterization of Nitrogen Compounds in Petroleum In: 27 th International Symposium on Capillary Chromatography, 2004, Riva del Garda. Anais do 27 th International Symposium on Capillary Chromatography. , 2004. v.1. p.103 - 103

7. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, OLIVEIRA, Eniz Conceição, CARAMAO, Elina Bastos, SANCHES FILHO, Pedro José, PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori, ZANIN, Kelen Daiane, Characterization of Naphthenic Acids from Heavy Gas Oil of Petroleum (Marlim-Brazil) In: X Colacro, 2004, Campos Do Jordão. ANAIS DO X COLACRO. SÃO PAULO: INTERNATIONAL INSTITUTE OF CHROMATOGRAPHY, 2004

8. OLIVEIRA, Eniz Conceição, GRUBER, L D A, **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, VALE, Maria Goreti Rodrigues, CARAMÃO, Elina Bastos Isolamento de compostos nitrogenados em gásóleo pesado usando cromatografia de coordenação (Cromossorb/FeCl₃), In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, Bahia, 2004.

9. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**; OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; LOPES, Aline Sant'ana; ZANIN, Kelen Daiane; PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori; ZINI, C. A. Uso da Cromatografia de Troca Iônica na Investigação de Ácidos Carboxílicos em Petróleo Brasileiro. In: 12 ENQA, 2003, MARANHÃO. ANAIS 12 ANQA. 2003. p. QP039-QP039.

10. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**; ZANIN, Kelen Daiane; OLIVEIRA, Eniz Conceição; PIATNICKI, Clarisse Maria Sartori; ZINI, Cláudia Alcaraz e CARAMÃO, Elina Bastos, Carboxylic Acids from Brazilian Petroleum in: 26th Int. Symp. Capillary Chromatography & Electrophoresis, Las Vegas, US, 2003, Anais.

11. ZANIN, Kelen Daiane, SCHUTZ, Priscila, **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, CARAMAO, Elina Bastos, Extração de Ácidos Carboxílicos de Petróleo Brasileiro In: XIV Salão de Iniciação Científica da UFRGS, 2002, Porto Alegre. Livro de Resumos do XIII Salão de Iniciação Científica da UFRGS, 2002.

12. **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**, ZANIN, Kelen Daiane, CARAMAO, Elina Bastos, SANCHES FILHO, Pedro José, Otimização das Condições Cromatográficas para Análise de Ácidos Naftênicos In: SBQ-SUL, 2003, PELOTAS, ANAIS SBQ-SUL, 2003. p. QA-62.

2 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 OLIVEIRA, Eniz Conceição; CARAMAO, Elina Bastos; LOPES, Aline Sant'ana; VALE, Maria Goreti Rodrigues; **CAMPOS, Maria Cecília Vaz de**. ION EXCHANGE RESINS IN THE ISOLATION OF NITROGEN COMPOUNDS FROM PETROLEUM RESIDUES. Journal of Chromatography - A, Estados Unidos, v. 1027, p. 171-177, 2004.

2 Campos, Maria Cecília Vaz de; Oliveira, Eniz Conceição; Piatnicki, Clarisse Maria Sartori; Caramão, Elina Bastos, Analysis of Tert-Butyldimethylsilyl Derivatives in Heavy Gas Oil from Brazilian Naphthenic Acids by GC/EI-MS, trabalho aceito à publicação no Journal of Chromatography A, julho de 2005, *in press*.

- 3 Oliveira, Eniz Conceição; Campos, Maria Cecília Vaz de; Rodrigues, Maria Regina Alves; Pérez, Valéria Flores; Melecchi, Maria Inês Soares; Vale, Maria Goreti Rodrigues; Zini, Cláudia Alcaraz; Caramão, Elina Bastos, Identification of Alkyl Carbazoles and Alkyl Benzocarbazoles in Brazilian Petroleum Derivatives, trabalho aceito à publicação no Journal of Chromatography A, outubro de 2005, *in press.***

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://geocities.yahoo.com.br/geologiadopetroleo/nat1.htm> acessado em 14.02.2004.
2. <http://geocities.yahoo.com.br/geologiadopetroleo/nat2.htm>, acessado em 13.12.2002.
3. Gallardo, M.T. *Tesis de Maestria*. Universidade Simón Bolívar. (1989) Caracas, Venezuela.
4. Ahsan, A. *Pet. Geol.* 14 (1997) 55-64.
5. Jaffe, R. *Org. Geochem.* 18 (1992) 195-201.
6. Babaian-Kibala, E. *Oil & Gas J.* (1994) 31-35.
7. Archer, K. *Proceedings of the American Wood-Preservers' Association* 5 (1990), 78-95.
8. Schmitter, J. M.; *J. Chromatogr.* 167 (6) (1978) 149-158.
9. Brient, J. A.; Wessner, P. J.; Doly, M. N. "*Encyclopedia of Chemical Technology*" (1995) Ed J. I. Kroschwitz, URSS, 1017-1029. John Wiley & Sons, New York.
10. Holowenko, F. M.; Mackinnon, M. D. ; Fedorak, P.M. *Wat. Res.* 35 (2001) 2595-2606.

11. McCarthy, R. D.; Duthie, A. H. *J. Lipid Res.* 3 (1962) 117-119.
12. Seifert, W. A.; Howells, Glen. *Anal. Chem.* 41 (1969) 554-562.
13. Arpino, P.; Schmitter, J. M. *Anal. Chem.* 49 (1977) 1222-1225.
14. Shen, J. *Anal. Chem.* 53 (1981), 475-477.
15. Jaffé, R. ; Albrecht, P. ; Oudin, J. L. *Org. Geochem.* 13 (1988) 483-488.
16. John, W. P. St.; Rughani, J.; Green, S. A.; McGinnis, G. D. *J. Chrom. A.* 807 (1998) 241-251.
17. Tissot, B.; Welte, D. "Petroleum Formation and Occurrence" (1984) Ed Springer Verlag, Berlin, 699pp.
18. Welte, D; Horsfield, B.; Baker, D. "Petroleum and Basin Evolution" (1997) Ed Springer Verlag, Berlin, 535pp.
19. Hunt, J. M. *Petr. Geoch. and Geol.* (1979) Massachusetts.
20. Hunt, J. M.; Philp, R. P.; Kvenvolden, K. A. *Org. Geochem* 33 (2002) 1025-1052.
21. Bertani, R. I.; Carozzi, A. U. *J. of Petr. Geol.* 8 (1985) 37-58 e 199-220.
22. Mello, M. R; Telnaes. N.; Gaglianone, P.C.; Chicarelli, M. I. *Org. Geochem.* 13 (1987) 31-40.
23. Mello, M. R.; Gaglianone, P.C.; Brassel, S. C.; Maxwell, J. R. *Marine and Petroleum Geology* 5 (1988) 205-223.
24. Mello, M. R. ; Koutsoukos, E. A. M. ; Hart, M. B. ; Brassel, S. C. ; Maxwell, J. R. *Org. Geochem.* 14 (1988) 129-142.
25. Mohriak, N. U.; Mello, M. R.; Dewey, J. F.; Maxwell, J. R. *Geological Society Special Publication* 50 (1990) 119-141.
26. Gaikar, V. G.; Maiti, D. *React. & Funct. Pol.* 31 (1996) 155-164.
27. Gutzeit, J. *Mat. Perform.* (1977) 24-35.
28. Morrison, B.; DeAngelis, D.; Bonnete, L.; Wood, S. *Presented at PittCon.* New Orleans (1992).
29. Nascimento, L.R.; Rebouças, L. M. C.; Koike, L.; Reis, A. M. F.; Soldan, A. L.; Cerqueira, J.R.; Marsaioli, A. J. *Org. Geochem.* 30 (1999) 1175-1191.

30. Koike, L.; Rebouças, C. L. M.; Reis, M. F. de A.; Marsaioli, A. J.; Richnow, H. H.; Michaelis, W. *Org. Geochem.* 18 (6) (1992) 851-860.
31. Sisco, W.; Bastian, W.; Weierich, E. "Encyclopedia of Chemical Technology" 15 (1982) Ed Wiley, New York, 749-753.
32. Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology" 16 (1981) Ed John Willey & Sons, New York, 469-490.
33. Lochte, H. L.; Littimann, E. R. *Chem. Publ. Co.* (1995) New York.
34. Fan, T. P. *Ener. & Fuels.* 5 (1991) 371-375.
35. Jones, D. M.; Watson, J. S.; Meredith, W. ; Chen, M. ; Bennett, B. *Anal. Chem.* 73 (2001) 703-707.
36. Cooper, C. M. *Hydr.Proc.* (1972) 51-75.
37. Gutzeit, J. *Oil & Gás J.* (1976) 74-156.
38. Rogers, V. V.; Liber, K.; Mackinnon, M. D. *Chemosph.* 48 (2002) 519- 527.
39. Strausz, O. P. *Amer. Chem. Soc.* 33 (1988) 264-268.
40. Dizidic, I.; Somerville, A. C.; Raia, J.C.; Hart, H. V. *Anal. Chem.* 60 (1988) 1318-1323.
41. Lai, J. W. S. ; Pinto, L. J. ; Kiehlmann, E. ; Bendell-Young, L. I. ; Moore, M. M. *Presented at Second World Congress of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry.* Gulley, J. Ed. (1995) Vancouver.
42. Hermann, D. C.; Fedorak, P. M.; Costerton, J. W. *Can. J. Microbiol.* 39 (1993) 576-580.
43. Seifert, W. K.; Teeter, R. M. *Anal. Chem.* 42 (1970) 180-189.
44. Hsu, C. S.; Dechert, G. J. Robbins, W. K.; Fukuda, E. *Ener. & Fuels* 14 (2000) 217-223.
45. Headley, J. S.; Peru, K. M.; McMartin, D. W.; Winkler, M. *J. AOAC Internat.* 85 (2002) 182-187.
46. Acevedo, S. ; Escobar, G. ; Ranaudo, M. A. ; Khazen, J. ; Borges, B. Pereira, J. C. ; Méndez, B. *Ener. & Fuels* 13 (2) (1999) 333-335.
47. Rudin, J.; Wasan, D. T. *Colloids Surf.* 68 (1992) 67-79.
48. Rudin, J.; Wasan, D. T. *Colloids Surf.* 68 (1992) 81-94.

49. Mendez, Z. ; Anton, R. E. ; Salager, J. L. *J. Dispersion Sci. Technol.* 20 (30) (1999) 883-892.
50. Strasner, J. E. *J. Petr. Technol.* 20 (3) (1968) 303-312.
51. Dickie, J. P.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* 39 (1967) 1847-1852.
52. Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M. *Fuel* 71 (1992) 1355-1363.
53. Östlund, J.-A. ; Nydén, M.; Stilbs, P. *Ener. & Fuels*, 18 (2004) 531-538.
54. Whelan, J. K.; Farrington, J. W., *Organic Matter: Columbia University Press: New York*, 1992.
55. Havre, T. E.; Esse, M. H.; Sjöblom, J. Blokhus, A. M. *Colloid Polym. Sci* 280 (7) (2002) 647-652.
56. Peng, J.; Headley, J. V.; Barbour, S. L. *Canadian Geotech. J* 30 (6) (2002) 1419–1426.
57. Zou, L.; Han, B.; Yan, H.; Kasperski, K. L.; Xu, Y.; Hepler, L. G. *J of Colloid and Interf. Sci.* 190 (1997) 472-475.
58. Behar, F. H.; Albrecht, P. *Org. Geochem* 6 (1984) 597-604.
59. Meredith, W.; Kelland, S. J.; Jones, D. M. *Org. Geochem* 31(2000) 1059-1073.
60. Mckenzie, A. S.; Patience, R. L.; Yon, D. A.; Maxwell, J. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 783-792.
61. Jaffé, R.; Gallardo, M. T. *Org. Geochem.* 20 (1993) 973-984.
62. Clemente, J. S.; Mackinnon, M. D. *Chemosph.* 50 (2003) 1265-1274.
63. http://www.merichem.com/Naphacid/Prod_bulletin.htm, acessado em 27.01.2005.
64. Kamaluddin, M.; Zwiazek, J.J. *Tree Physiol.* 22 (17) (2002) 1265-1270.
65. Dokholyan, V. K.; Magomedov, K.J. *J. Ichthyol.* 23 (1983) 125-132.
66. Rogers, V. V.; Wickstrom, M.; Liber, K.; MacKinnon, M. D. *Toxicol. Sci.* 66 (2002) 347-355.
67. MacKinnon, M. D.; Boerger, H. *J. Can.* 21 (1986) 496.

-
68. MacKinnon, M. D. *AOSTRA J. Res.* 5 (1989) 109-133.
69. Leung, S. S.; MacKinnon, M. D.; Smith, R. E. H. *Aquatic Toxicol.* 62 (2003) 11-26.
70. Hermann, D. C.; Fedorak, P. M.; Costerton, J. W. *Can. J. Microbiol.* 40 (1994) 467-477.
71. Hammond, M. W. ; Alexander, M. *Environ. Sci. Technol* 8 (1972) 732-735.
72. Dias, F. F.; Alexander, M. *Appl. Microbiol.* 22 (1971) 1114-1118.
73. Blakley, E. R. *Can. J. Microbiol.* 24 (1978) 847-855.
74. Taylor, D. G.; Trudgill, P. W. *J. Bacteriol.* 134 (1978) 410-411.
75. Blakley, E. R.; Papish, B. *Can. J. Microbiol* 28 (1982) 1324-1329.
76. McCormick, J. K. *M. Sci. Thesis*, Biology Dept, University of Waterloo, Canadá.
77. Leung, S.; MacKinnon, M. D. ; Smith, R. E. H. *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (2001) 1523-1543.
78. Clemente, J. S. ; Yen, T. W. ; Fedorak, P. M. *J. of Environ. Engin. and Sci.* 2 (3) (2003) 177-186.
79. Clemente, J. S. ; Mackinnon, M. D.; Fedorak, P. M. *Environ. Sci. & Technol.* 38(4) (2004) 1009-1016.
80. Yépez, O. *Fuel* 84 (2005) 97-104.
81. Tomczyk, N. A.; Winans, R. E.; Shinn, J. H.; Robinson, R. C. *Prepr.- Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 3 (1998) 123- 125.
82. Babaian-Kibala, E. ; Craig Jr. ; Lee, H. ; Rusk, G. L. ; Blanchard, K. V. ; Rose, T. J. ; Uehlein, B. L. ; Quinter, R. C.; Summers, M. A. *Environ. Effects* (1993) 50-55.
83. Jayaraman, A. ; Lefebvre, Y.. *Revue de L' institut Français du Pétrole.* 41 (1986) 265-274.
84. Wu, X. Q.; Jing, H. M.; Zheng, Y. G.; Yao, Z. M.; Ke, W. *Wear* 256 (2004) 133-1444.

85. Wu, X. Q. ; Jing, H. M. ; Zheng, Y. G.; Yao, Z. M. ; Ke, W. *Corr. Sci.* 46 (2004) 1013-1032.
86. Yépez, O.; Vera, J. R. *US Patent* No.6294387 (2001), EP 1039290 (2001).
87. Babaian-Kibala, E.; Craig, H.L.; Rusk, G. L.; Blanchard, K. V.; Rose, T. J.; Uehlein, B. L.; Quinter, R. C.; Summers, M. A. *Mater. Perform.* april (1993) 50.
88. Slavcheva, E. ; Shone, B. ; Turnbull, A. *Br. Corros. J.* 2 (34) (1999) 125.
89. Okumo, I. ; Latham, D. R. Haines, W. *Anal. Chem.* 14 (39) (1967) 1830.
90. Cooper, C. M. *Hydrocarb. Process.* (1972) 51-75.
91. Slavcheva, E. ; Shone, B. ; Turnbull, A. *Corr.* 54 (1994), 920-22.
92. Georgina, C. L. ; Carla, R. L. ; Regina, E. A. ; José, L. C. *Fuel* 83 (2004) 1689-1695.
93. Seifert, W. K. ; Teeter, R. M. ; Howells, G. ; Cantow, M. J. R. *Anal. Chem.* 42 (1969), 1638-1647.
94. Seifert, W. K. ; Teeter, R. M. *Anal. Chem.* 42 (1970) 580-585.
95. Lo, C. C. ; Brownice, B. G. ; Bunce, N. J. *Anal. Chem.* 75 (2003) 6394-6400.
96. Schramm, L. L. ; Stasiuk, E. N. ; MacKinnon, M. *AOSTRA J. Res* 1 (5) (1954), 365.
97. Holowenko, F. M. ; Mackinnon, M. D. ; Fedorak, P.M. *Wat. Res.* 36 (2002) 2843-2855.
98. Rudzinski, Walter E. ; Oehlers, L. ; Zhang, Yi. *Ener. & Fuels.* 16 (2002) 1178-1185.
99. Jivraj, M. N. ; Mackinnon, M. D. ; Fung, B. *Technique report. for Syncrude Res. Centre, Canada* (1997) 12.
100. Tomczyk, N. A. . Winans, R. E. ; Shinn, J. H. ; Robinson, R. C. *Ener. Fuels* 15 (2001) 1498-1504.
101. Seifert, W. K. ; Howells, W. G. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (1981) 783-794.
102. Headley, J. V. ; McMartin, D. W. *Journal of Environ. Sci. and Health* 39 (8) (2004) 1989- 2010.
103. Headley, J. S.; Peru, K. M.; McMartin, D, W. ; Winkler, M. J. *AOAC Internat.* 85 (2002) 182-187.

104. Nascimento L. R. *Org. Geochem.* 30 (1999) 1175-1191.
105. Ramljak, Z. ; Solc, A. ; Arpino, P. ; Schmitter, J. M. ; Guiochon, G. *Anal. Chem.* 49 (8) (1977) 1222- 1225.
106. Schmitter, J. M.. *Tese de Doutorado.* Universidade Louis Pasteur. (1978) Strasbourg.
107. Mazeas, L. ; Budzinski, H. J. *Chrom. A* (2001) 165-176.
108. Snyder, L.R.; Kirkland, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography.* 1979. 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. p.246.
109. Qian, K. ; Robbins, W. K.. *Ener. & Fuels.* 15 (2001) 1505-1511.
110. Qian, K. ; Dechert, G. J. *Anal. Chem.* 74 (2002) 3977-3983.
111. Gallegos, E. J. *Anal. Chem.* 56 (1984) 701-708.
112. Caramão, E. B. ; Gomes, L. M. F. ; Bristoti, A. ; Oliveira, M. D. ; Lanças, F. M. *Fuel Sci. Tech.* 8 (1990) 881 – 898.
113. Wu, J. C. ; Sung, H. ; Lin, S. *Purif.Tech.* 21 (2000) 145-153.
114. Oliveira, E. C. ; Campos de M. C. V. ; Lopes, A. S. ; Vale, M. G. R. ; Caramão, E. B. *J. of Chromatogr. A.* 1027 (2004) 171-177.
115. Jewel, D. M. ; Weber, J. H. ; Bunger, J. W. ; Plancher, H. ; Latham, D. R. *Anal. Chem.* 44 (1972) 1391-1395.
116. Nascimento Filho, I. *Dissertação de Mestrado.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1999) Porto Alegre.
117. Miwa, H. *J. of Chromatogr. A.* 881(2000) 365.
118. Headley, J. V. & McMartin, D, W. J. *J. of Environ. Sci. and Health* 39(8) (2004) 1989-2010.
119. Yen, T. W. ; Marsh, W. P. ; Mackinnon, M. D. ; Fedorak, P. M. *J. of Chromatogr. A.* 1033 (2004) 83- 90.
120. Fedorak, P. M. *J. of Chromatogr. A* 1047 (2004) 117-128.
121. Hsu, C. S. ; Dechert, G. J. ; Robbins, W. K. ; Fukuda, E. K.. *Ener. & Fuels.* 14 (2000) 217-223.
122. Artok, L. ; Su, Y. ; Hosokawa, M. ; Murata, S. ; Nomura, M. *Ener. & Fuels* 13 (1999) 287-296.

123. Caramão, E. B. *Tese de Doutorado*, IFQSC-USP (1991) São Paulo.
124. Drozd, J. *J. Chrom. Sci.* 113 (1975) 303-305.
125. Douglas, A. G. ; Blumer, M. ; Eglinton, G. ; Douraghi-Zadeh, K. *Gas Chromatogr.* 27 (1970) 1071-1092.
126. Dressler, Hans. Ed. *Neptun.* 15 (1979) 749-753.
127. Ballard, K.; Knapp, D.; Oatis, J.; Walle, T. *J. Chromatogr.* 277 (1983) 333-339.
128. Mawhinney, T.; Robinett, R.; Atalay, A.; Madson, M. *J. Chromatogr.* 361 (1986) 117-130.
129. Barrow, M. P.; McDonnell, L. A.; Feng, X.; Walker, P. J.; Derrick, P. J. *Anal. Chem.* 75 (2003) 860-866.
130. Gabryelski, W.; Froese, K. L. *Anal. Chem.* 75 (2003) 4612-4623.
131. Liu, Z. ; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. Sci.*, 29 (1991), 227.
132. Clemente, J.S.; Fedorak, P.M., *J. of Chromatogr. A*, 1047 (2004) 117.
133. Hao, C.; Headley, J. V., Peru, K. M.; Frank, R.; Yang P. and Solomon, K. R., *J. Chrom. A.*, 1067 (2005) 277-284.
134. Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001).40 (22); 4919-4924.
135. Oliveira, E. C. *Tese de Doutorado*, PPGQ, UFRGS, Porto Alegre, RS (2004), 115 páginas.
136. Lanças, F. M. "*Validação de Métodos Cromatográficos de Análise*" (2004) Fernando M. Lanças ed. RiMa, 62p – São Carlos ,São Paulo, Brasil.
137. [Skoog](#), D.A.; [Holler](#), F.J.; [Nieman](#), T.A., Principles of Instrumental Analysis, 5ª Edição, Editra Harcourt College Publishers, 2003.
138. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY Analytical Chemistry Division. Commission of chromatography and other analytical separations. *Appl. Chem*, 65 (1993) 819-872.
139. L. A. Ries, D. S. Azambuja, I. R. Baumvol, *Surf. Coating. Technol.*, 89, (1997), 114.
140. F.J.C.Scully Fundamentals of Corrosion .Oxford, Pergamon Press, (1975) 116.

-
- 141.** M.Pourbaix, Atlas of Electroch. Equilibria in aq. SOL., Pergamon Press, Oxford (1966).
- 142.** Jayaraman, A. and Saxena, R. C. *Corros. Prev. & Control.* (1995) 123-131.

9. ANEXO 1: A BACIA DE CAMPOS

ANEXO 1

BACIA DE CAMPOS - A MAIOR RESERVA DE PETRÓLEO DO BRASIL

Considerada a maior reserva petrolífera da Plataforma Continental Brasileira, a Bacia de Campos tem cerca de 100 mil quilômetros quadrados e se estende do estado do Espírito Santo até Cabo Frio, no litoral norte do estado do Rio de Janeiro. Atualmente, estão em operação mais de 400 poços de óleo e gás, mais de 30 plataformas de produção e 3.900 quilômetros de dutos submarinos.

A exploração da Bacia de Campos começou no final de 1976, com o poço 1-RJS-9-A, que deu origem ao campo de Garoupa, situado em lâmina d'água de 100 metros. Já a produção comercial, começou em agosto de 1977, através do poço 3-EM-1-RJS, com vazão de 10 mil barris/dia, no campo de Enchova.

Por se tratarem de águas hoje consideradas rasas, as primeiras plataformas construídas eram do tipo fixas, que consistem em jaquetas assentadas no fundo do oceano. No entanto, levantamentos sísmicos de superfície, indicavam a existência de grandes estruturas favoráveis à ocorrência de petróleo em lâminas d'água superiores a 200 metros de profundidade.

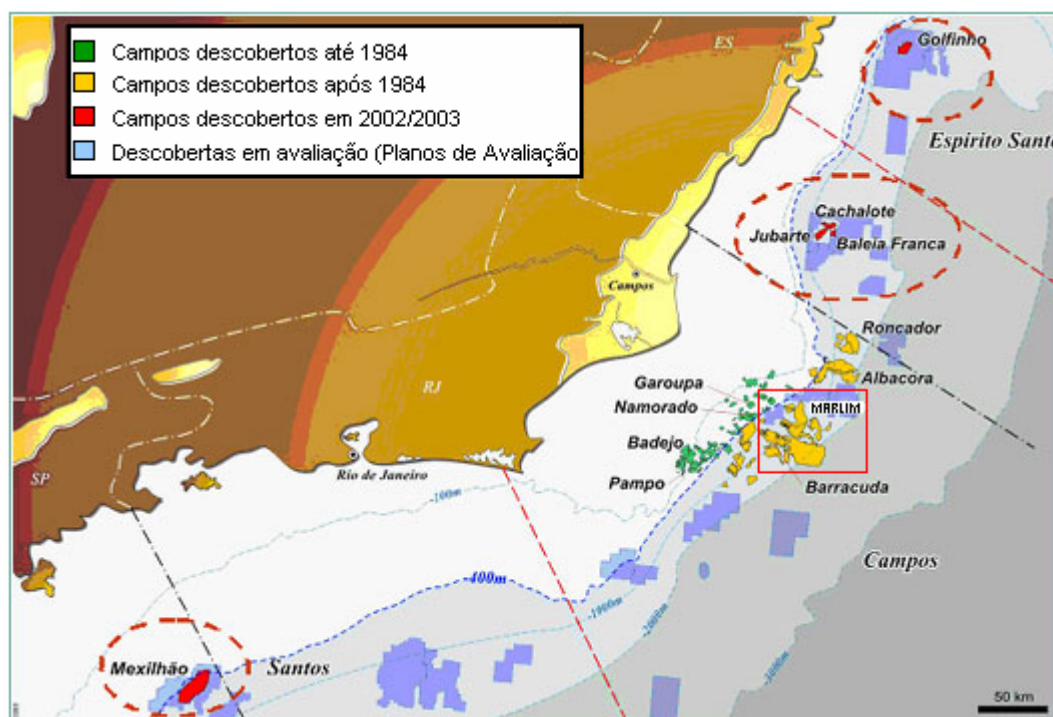
Em 1985, foi descoberto o primeiro campo gigante do país, o Albacoara, em águas com mais de 200 metros de profundidade. Posteriormente, foram localizados os também gigantes **Marlim** e Barracuda. A partir daí, a Petrobras investiu em pesquisas para exploração em águas profundas, tornando-se líder mundial neste tipo de exploração.

http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/plataforma/pla_bacia_campos.htm, acessado em 08/07/2005

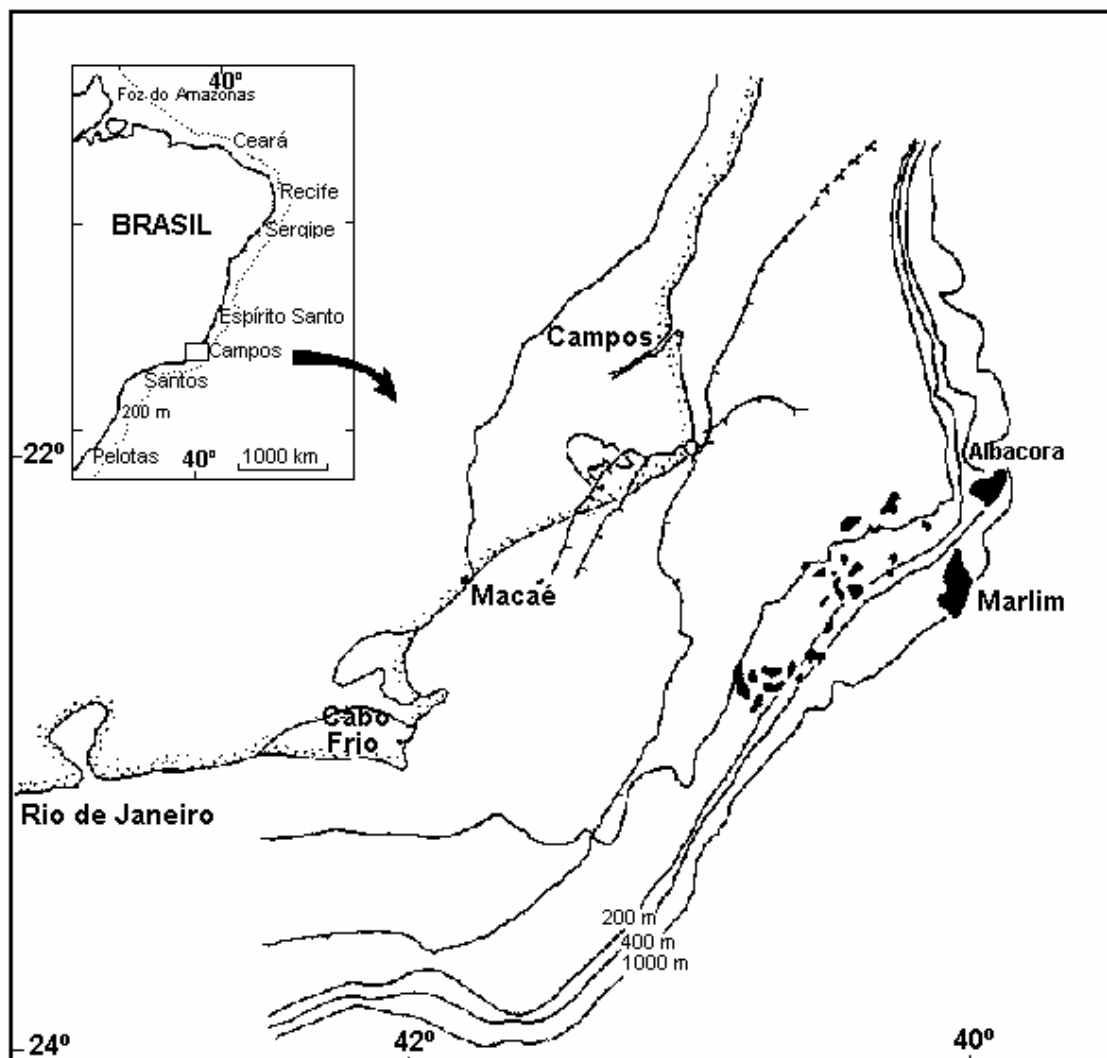
MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS REFINARIAS DA PETROBRÁS



MAPA COM DATA DAS DESCOBERTAS DOS CAMPOS DE PETRÓLEO



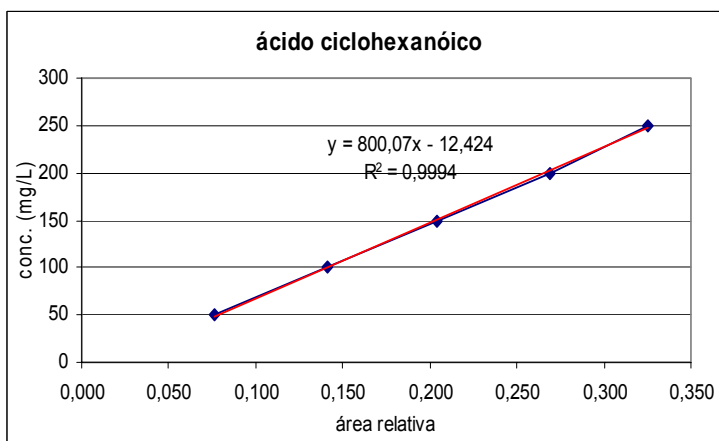
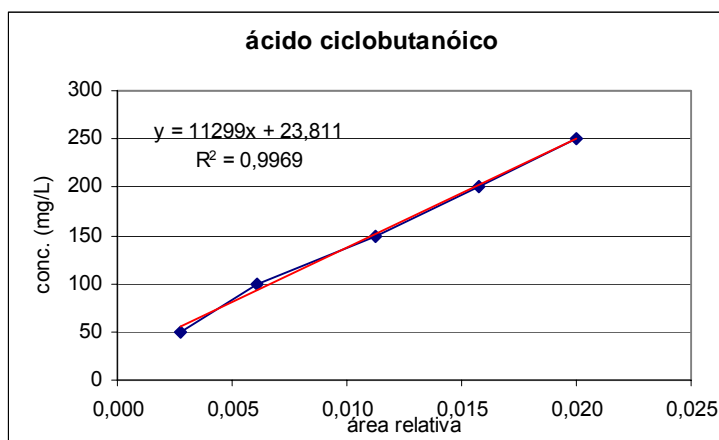
DETALHE DA LOCALIZAÇÃO DA PLATAFORMA MARLIM

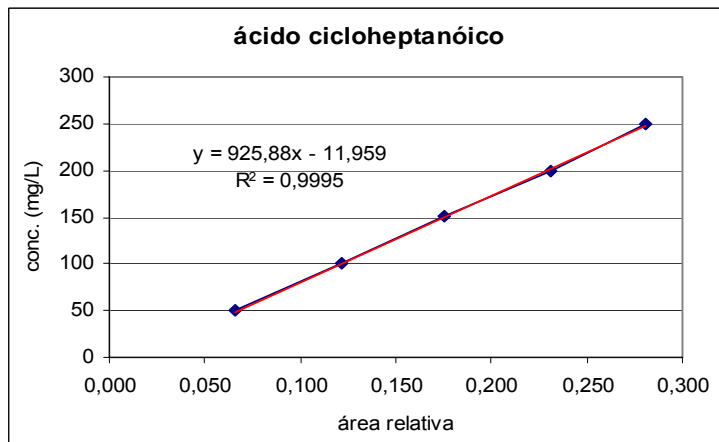
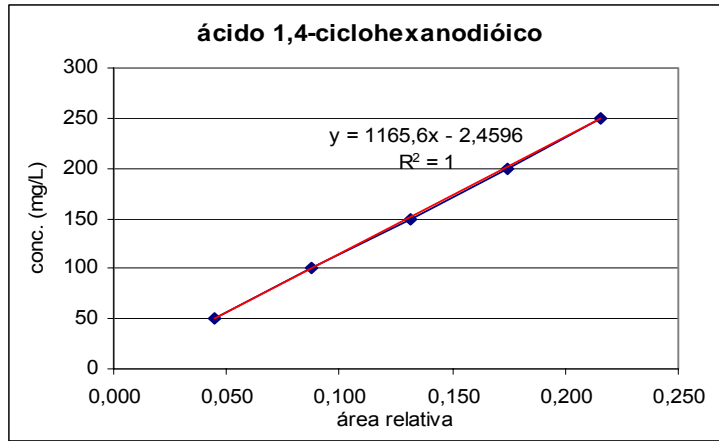


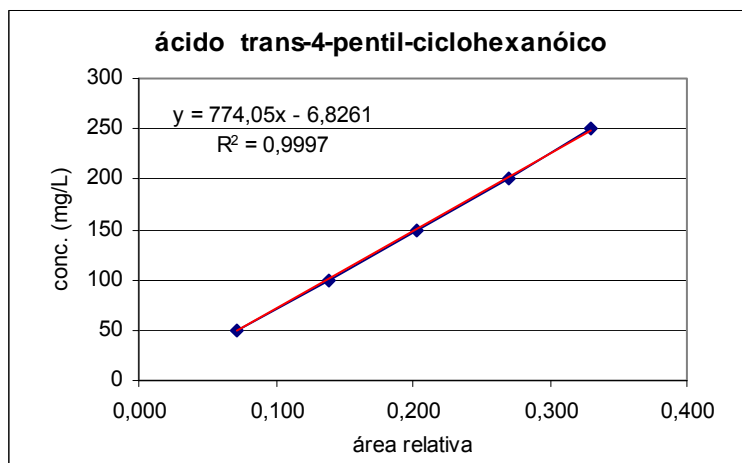
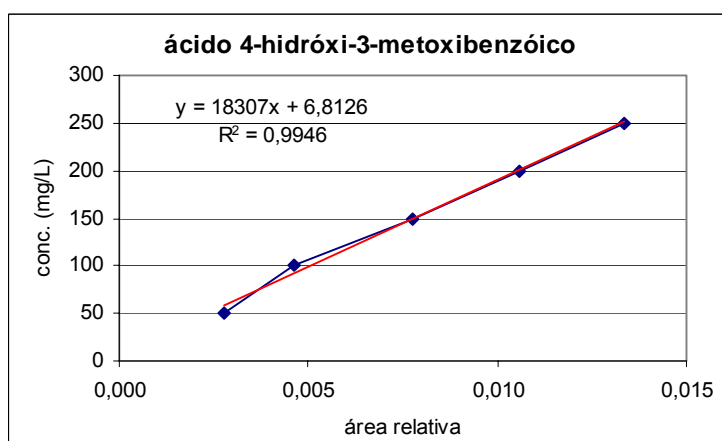
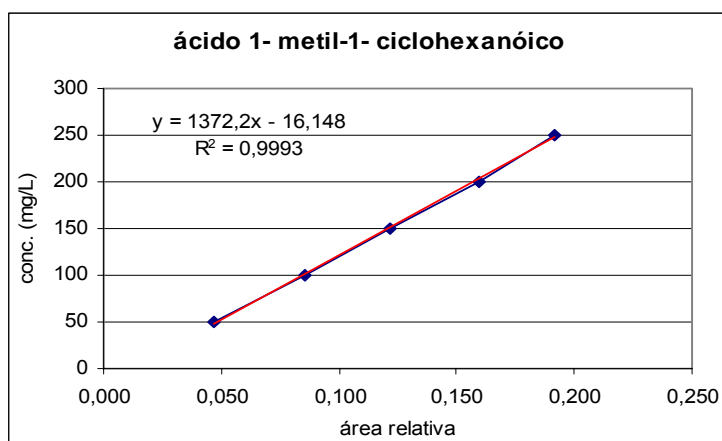
9. ANEXO 2: CURVAS E TABELAS RELATIVAS À QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS

1ª parte: Curvas e Tabelas relativas à quantificação para os Ésteres Metílicos obtidos por derivatização com Metanol/BF₃ e análise via GC-FID

compostos	recup (%) (30 mg/L)	valores obtidos para áreas relativas a diferentes concentrações											
		50 ppm			100 ppm			150 ppm			200 ppm		
		média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%
1. ácido ciclobutanóico	8,02	0,004	0,001	± 30,81	0,006	0,001	± 15,83	0,011	0,001	± 1,10	0,016	0,000	± 0,00
2. ácido ciclohexanóico	26,8	0,076	0,003	± 3,68	0,141	0,001	± 0,56	0,204	0,002	± 1,23	0,269	0,001	± 0,00
3. ácido 1- metil-1- ciclohexanóico	21,2	0,047	0,000	± 0,86	0,085	0,000	± 0,57	0,122	0,002	± 1,37	0,159	0,000	± 0,00
4. ácido cicloheptanóico	43,2	0,066	0,001	± 1,68	0,121	0,000	± 0,31	0,175	0,002	± 0,87	0,231	0,001	± 0,00
5. ácido 1,4- ciclohexanodióico	62,6	0,045	0,003	± 6,11	0,088	0,000	± 0,50	0,131	0,000	± 0,12	0,174	0,000	± 0,00
6. ácido 4- hidróxi-3- metoxibenzóico	9,03	0,003	0,000	± 2,56	0,005	0,000	± 3,79	0,008	0,000	± 1,36	0,011	0,000	± 0,00
7. ácido trans-4- pentil- ciclohexanóico	82,05	0,072	0,002	± 3,04	0,139	0,001	± 0,71	0,203	0,000	± 0,08	0,269	0,001	± 0,00



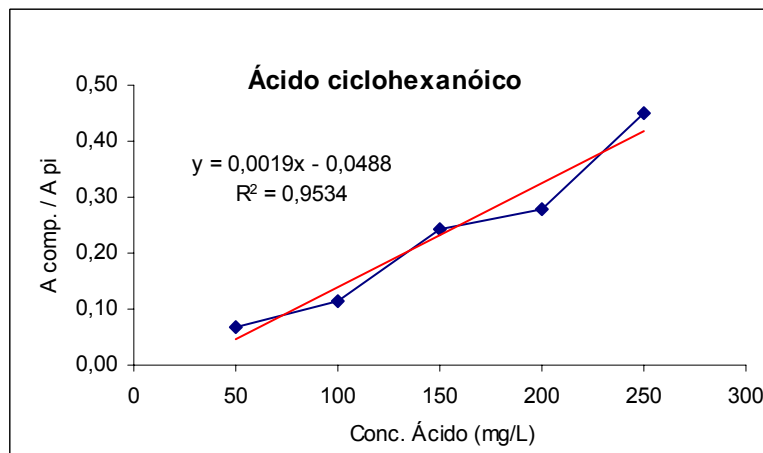
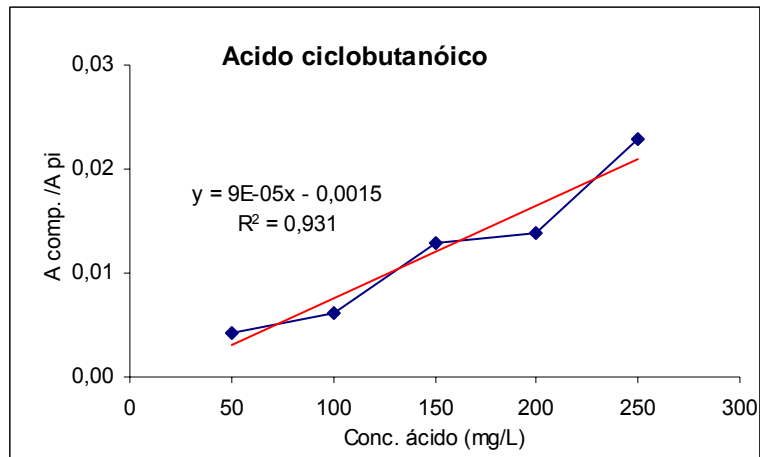


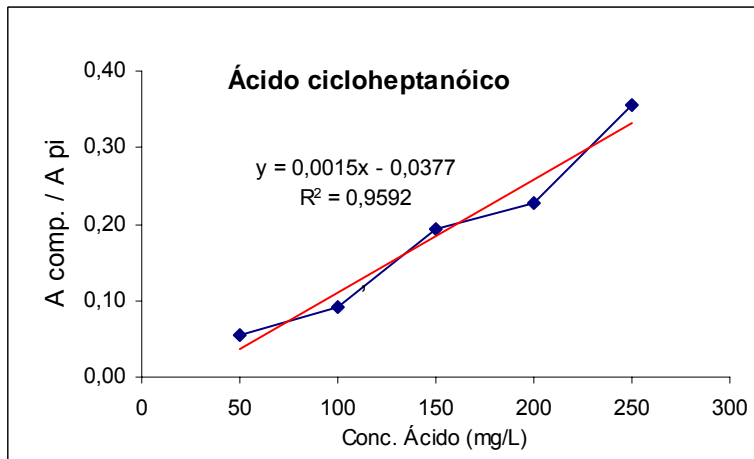
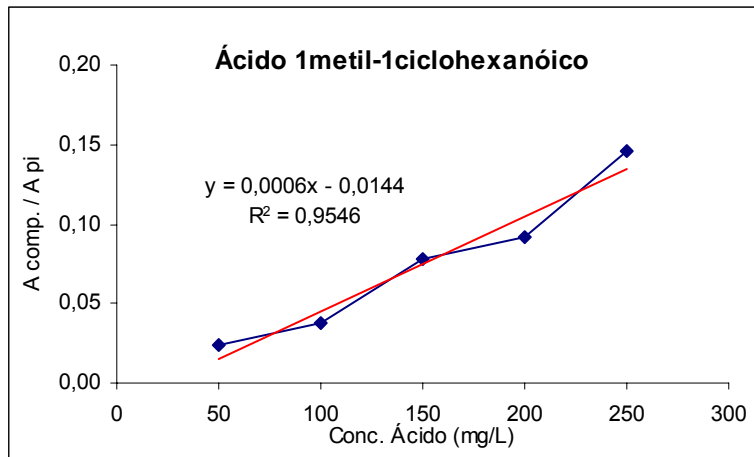


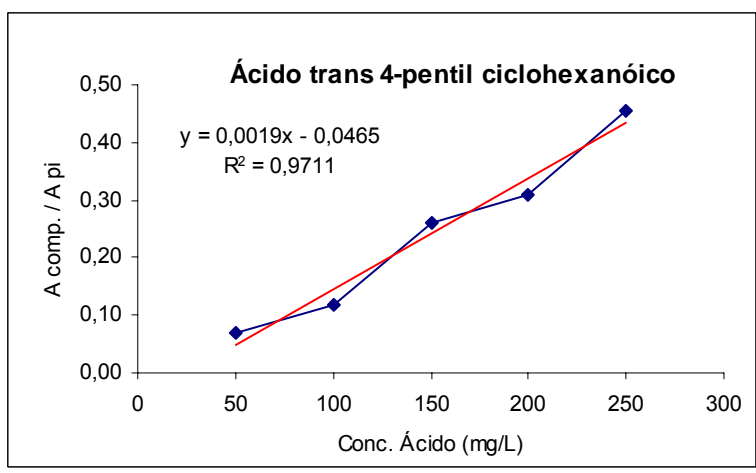
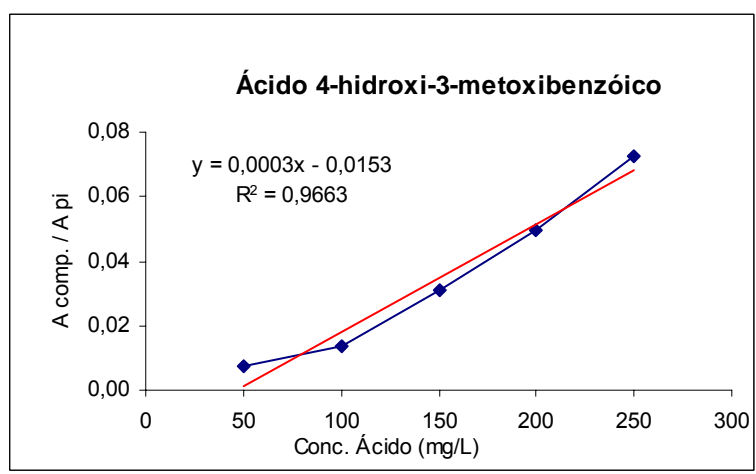
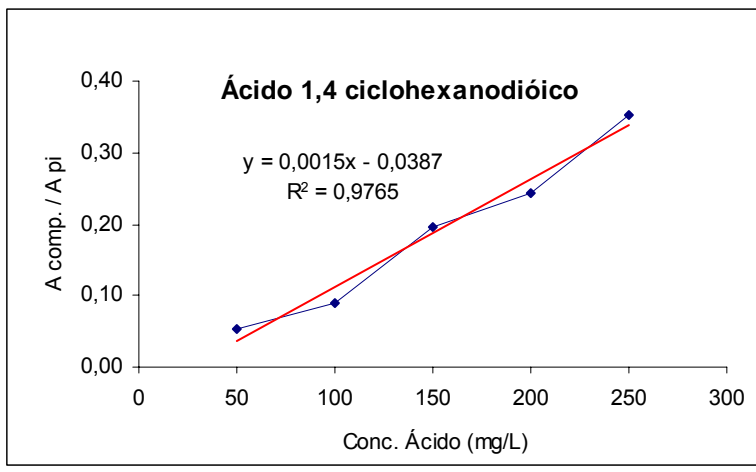
2ª. parte: Curvas e Tabelas relativas à quantificação para os ésteres derivados dos ácidos padrões e análise via GC/MS: Ésteres Metílicos obtidos por Derivatização com Metanol/BF₃

Compostos	valores obtidos para áreas relativas a diferentes concentrações					
	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	150 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	250 mg L ⁻¹	DP%
1. ácido ciclobutanóico	0,004	0,006	0,013	0,014	0,023	± 62,62
2. ácido ciclohexanóico	0,067	0,115	0,245	0,280	0,451	± 78,6

3. ácido 1- metil-1- ciclohexanóico	0,023	0,037	0,078	0,092	0,146	± 32,7
4. ácido cicloheptanóico	0,055	0,090	0,194	0,228	0,356	± 77,3
5. ácido 1,4-ciclohexanodióico	0,053	0,090	0,196	0,244	0,353	± 88,7
6. ácido 4-hidróxi-3- metoxibenzóico	0,007	0,013	0,031	0,049	0,073	± 99,63
7. ácido trans-4-pentil- ciclohexanóico	0,070	0,118	0,259	0,310	0,456	± 24,5







3ª. parte: Curvas e Tabelas relativas à quantificação para os ésteres derivados dos ácidos padrões e análise via GC/MS: Ésteres dimetil silil obtidos por derivatização com TBDMSTFA

	Recup. (%) para 30 mg L ⁻¹	valores obtidos para áreas relativas a diferentes concentrações																	
		30 mg L ⁻¹			50 mg L ⁻¹			100 mg L ⁻¹			150 mg L ⁻¹			200 mg L ⁻¹			250 mg L ⁻¹		
		média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%	média	DP	DP%
ácido ciclohexanóico	24,44	0,243	0,01	4,83	1,281	0,07	5,36	2,000	0,05	2,52	2,673	0,06	2,28	3,797	0,18	4,67	4,648	0,68	14,...
ácido 1-metil-1-ciclohexanóico	37,50	0,148	0,00	2,62	1,157	0,06	5,49	2,199	0,07	3,27	3,971	0,10	2,51	5,462	0,20	3,66	7,299	0,52	7,1...
ácido cicloheptanóico	32,35	0,671	0,02	2,95	2,238	0,25	11,34	3,941	0,03	0,67	6,892	0,12	1,73	8,179	0,15	1,89	10,442	0,18	1,7...
ácido dodecanóico	98,40	0,365	0,00	0,05	0,630	0,14	22,98	1,679	0,02	1,18	3,279	0,24	7,22	4,258	0,03	0,66	5,556	0,22	3,8...
ácido trans-4-pentil-ciclohexanóico	92,96	0,284	0,01	2,16	0,662	0,13	19,73	1,268	0,05	3,58	2,135	0,18	8,60	3,006	0,26	8,80	3,760	0,12	3,1...
ácido octadecanóico	104,44	0,054	0,00	2,82	0,076	0,01	19,23	0,181	0,02	9,04	0,270	0,00	1,79	0,333	0,03	9,63	0,450	0,00	0,3...
ácido docosanóico	100,58	0,029	0,00	6,42	0,052	0,01	15,04	0,161	0,03	17,42	0,272	0,00	0,95	0,340	0,00	1,04	0,455	0,14	31,...

