

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

FLAVIANA CARDOSO DAMASCENO

**APLICAÇÃO DE CROMATOGRAFIA GASOSA MONO E
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE E ESPECTROMETRIA DE
MASSAS TANDEM NO ESTUDO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Porto Alegre, junho/2012.

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

FLAVIANA CARDOSO DAMASCENO

**APLICAÇÃO DE CROMATOGRAFIA GASOSA MONO E
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE E ESPECTROMETRIA DE
MASSAS TANDEM NO ESTUDO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

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

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Porto Alegre, junho/2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (09/2008) e (06/2012), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Flávio Cortinãs Albuquerque

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre

Profa. Dra. Maria Cecília V. de Campos

Profa. Dra. Maria Gorete Rodrigues Vale

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Flaviana Cardoso Damasceno

A sabedoria consiste em compreender que o tempo dedicado ao trabalho nunca é perdido.

(Ralph Emerson)

AGRADECIMENTOS

Chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho e para meu crescimento pessoal ao longo dessa jornada.

É possível que não consiga dar conta de tantos agradecimentos com o devido merecimento, uma vez que todas as pessoas que passaram por minha vida contribuíram de alguma forma para que esse momento fosse possível.

Essa não foi uma caminhada curta, em alguns momentos pareceu uma travessia sem fim e com vários obstáculos a serem superados, mas posso afirmar com toda a minha convicção que esses obstáculos só serviram para me levar em frente com mais garra e obstinação. O desafio foi grande uma vez que as motivações também eram grandiosas, e esses me conduziram a esse momento e com toda a certeza me levarão a novas possibilidades.

Por todo esse trajeto dedico algumas palavras às pessoas que foram fundamentais nessa caminhada. Pessoas que sempre estiveram comigo ou que simplesmente passaram pela minha vida, mas que deixaram impressas em meu coração suas marcas.

Em primeiro lugar meus agradecimentos a Deus pelo dom da vida!

Aos meus queridos e amados pais, Aldo e Leira, esses como ninguém me passaram as lições mais valiosas. Conduziram-me com amor e firmeza pela vida, me infundiram a confiança necessária para que eu perseguisse e tornasse realidade todos os meus sonhos, sempre com muita alegria, determinação, honestidade, coragem e fé.

A memória de minha avó querida, Andradina Rodrigues Cardoso, uma pessoa simples e de pequena estatura, mas grandiosa em generosidade e sabedoria que sempre me ensinou a ver a beleza nas coisas mais simples e me deixou como maior legado o espírito de coragem de prosseguir, sempre dando o meu melhor.

A minha irmã Elaine, que representa o sentimento de amor puro e sem interesses, sem necessidade de palavras ou justificativas, simplesmente amor. As minhas adoradas sobrinhas Caroline e Manuela que tanta luz trazem os meus dias, que me encantam com seus sorrisos puros de criança e me fazem compreender a preciosidade de cada momentos que passo junto a elas.

A profa. Elina Caramão, minha orientadora, por seu incentivo e entusiasmo, pessoa de admirável competência, visão, humanidade e capacidade de agregar. Incansável na busca do saber e capaz de compartilhar seus conhecimentos com muita clareza, lucidez e coerência.

A profa. Maria Regina, minha orientadora de graduação e grande amiga, sempre presente e entusiasmada, uma incentivadora, preocupada e solidária e acima de tudo, que me transmite um grande afeto.

A profa. Rosângela Jacques pelos longos dias de trabalho sério e focado entremeados de conversa agradável e a profa. Claudia Zini por seus inestimáveis conhecimentos de GC×GC.

Ao prof. Edilson Benvenuti pela síntese da fase estacionária usada nesse trabalho.

A profa. Eniz Conceição (UNIVATES) pelo empréstimo do *manifold*, sua generosidade e atenção em muito facilitou a conclusão desse trabalho.

Ao prof. Cláudio Dariva e a profa. Lisiane Freitas, UNIT (Aracajú), por me receberem em seu laboratório, pelo fornecimento de fase extratora, espaço físico e estrutura para fracionamento e SPE. Em especial as alunas Juliana, Juciara e Karla pelos ensinamentos e ajuda nessa etapa do trabalho.

A Valéria Péres, pela ajuda e ensinamentos inestimáveis nas análises de frações pesadas de petróleo por MS/MS e também pela indescritível solidariedade que se traduz sempre em entusiasmadas respostas, continuado estímulo e valiosa parceria.

A todos os colegas e amigos do LAAO que são uma verdadeira e grande família para mim, agradeço pela presença virtual durante longos e solitários finais de semana de trabalho, momentos estes que muita coisa dava errada e o desânimo batia, mas que logo era mandado embora devido as frases motivadoras e de apoio. Um agradecimento especial aos queridos amigos Candice, Daniela, Maria Elisabete, Juliana, Márcia, Michele, Marcelo e Jaderson pela convivência diária enriquecedora e alegre no Núcleo GC×GC. A presença, apoio, amizade e troca de experiências com cada um de vocês foi fundamental para meu crescimento, com vocês aprendi valiosas lições, que vou levar para a vida. Não poderia deixar de mencionar Gabriel, meu aluno de iniciação científica, este contribuiu de forma bastante efetiva e eficiente, principalmente na última etapa deste trabalho, sua inestimável contribuição tornou esta tarefa bem menos árdua.

A minha grande amiga e irmã de coração, Silvana, pessoa de personalidade impar, amiga que me incentiva de forma incondicional, sou imensamente agradecida por tanta

solidariedade, generosidade, carinho e por todos os momentos bons e ruins divididos na convivência diária nesses últimos anos.

As minhas queridas amigas Márcia e Viviane, amizade e carinho que o tempo e a distância não conseguiu tornar menos intenso.

Aos amigos que conquistei ao longo desses últimos anos. Obrigada pelas noites de baladas, risadas e muita descontração, esses momentos foram muito especiais e importantes, contrabalancearam alguns dos momentos difíceis e me deram disposição para ir sempre em frente.

A todos aqueles que embora não citados me brindaram com seu apoio, palavras amigas e solidárias, o meu reconhecimento e carinho. Muito abrigado! De certa forma existe um pouquinho de cada um de vocês nesse trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO

Trabalhos publicados em anais de eventos:

Gruber, L.; Moraes, M.S.A; Santestavan, V.; Geller, A.; Bortoluzzi, J.; Damasceno, F.C.; Machado, M.E.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Caracterização de ácidos naftênicos em frações pesadas de petróleo via cromatografia gasosa bidimensional abrangente. XII COLACRO Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, 2008, Florianópolis.

Santestevan, V.; Gruber, L.; Moraes, M.S.A; Geller, A.; Bortoluzzi, J. ; Damasceno, F.C.; Machado, M.E. ; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Desenvolvimento de metodologia para o fracionamento de amostras pesadas do petróleo brasileiro via HPLC para a caracterização de ácidos naftênicos por cromatografia gasosa. XII COLACRO Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, 2008, Florianópolis.

Geller, A.; Gruber, L.; Moraes, M.S.A; Damasceno, F.C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Naphthenic acids in Brazilian petroleum:Extraction and analysis. Workshop on Atmospheric Chemistry: Kinetics and spectroscopy, 2010, Bayreuth.

Damasceno, F.C.; Gruber, L.; Geller, A.; Gomes, A.O.; Guimarães, R.C.L.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Comparação de GC/MS e GC × GC-TOF/MS para análise de ácidos naftênicos presentes em amostras de água. SIMCRO - 4ª Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, 2010, Campos do Jordão.

Damasceno, F.C.; Gruber, L.; Gomes, A.O.; Guimarães, R.C.L.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Analysis of naphthenic acids in an aqueous sample from oil refining using one-dimensional and comprehensive two dimensional gas chromatography. 35th International Symposium on Capillary Chromatography and 8th GCxGC Symposium, 2011, San Diego.

Damasceno, F.C.; Gomes, A.O.; Guimarães, R.C.L.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Comparação de análises de ácidos naftênicos em amostras aquosas via GC/qMS e GC×GC/TOF-MS. 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011. Campos do Jordão.

Damasceno, F.C.; Gruber, L.; Geller, A.; Péres, V.F.; Campos, M.C.V.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. Characterization of technical mixtures of naphthenic acids using gas GC/qMS, (-) ESI-MS/MS and GC×GC/TOF-MS. 9th GC×GC Symposium, 2012. Riva del Garda, Italy.

Artigo publicado:

Gruber, L.D.A.; Damasceno, F.C.; Geller, A.M.; de Campos, M.C.V.; Jacques, R.S.; Caramão, E.B.; Ácidos naftênicos no petróleo. Química Nova, 35 (2012) 1423-1433.

Artigo submetido para publicação:

Damasceno, F.C.; Gruber, L.D.A.; Geller, A.M.; Campus, M.C.V.; Péres, V.F.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. Characterization of technical mixtures of naphthenic acids using gas chromatography with mass spectrometry detector and electrospray ionization mass spectrometry tandem. (Submetido à Journal of Chromatography A).

Produção científica adicional:

Moraes, M.S.A.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Damasceno, F.C.; Maciel, G.P. de S.; Jacques, R.A.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw, Fuel Processing Technology 101 (2012) 35-43.

Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Jacques, R.A.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Qualitative analysis of bio oil of agricultural residues obtained through fast pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, doi:10.1016/j.jaap.2012.05.007.

SUMÁRIO

	Pág.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	<i>i</i>
AGRADECIMENTOS	<i>iii</i>
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	<i>vi</i>
SUMÁRIO	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>xi</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xv</i>
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	<i>xvi</i>
RESUMO	<i>xvii</i>
ABSTRACT	<i>xxiii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVOS GERAIS	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. PETRÓLEO	5
3.1.1. Petróleo no Brasil	7
3.2. CRUS DE OPORTUNIDADE	8
3.3. ÁCIDOS NAFTÊNICOS	10
3.3.1. Propriedades físico-químicas dos ácidos naftênicos	11
3.3.2. Aplicações dos ácidos naftênicos	11
3.3.3. Importância do estudo de ácidos naftênicos	12
3.3.4. Ácidos naftênicos em petróleo	13
3.3.5. Ácidos naftênicos em água	15
3.4. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS	16
3.4.1. Técnicas analíticas de extração de ácidos naftênicos	16
3.4.2. Técnicas analíticas de caracterização de ácidos naftênicos	18
3.4.2.1. Cromatografia gasosa associada a espectroscopia de massa quadrupolar com ionização por impacto de elétrons (GC/qMS)	18
3.4.2.2. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada à espectrometria de massa por tempo de voo (GC×GC/TOF-MS)	19
3.4.2.3. Espectrometria de massa <i>tandem</i> com ionização por <i>eletrospray</i> (ESI-MS/MS)	22
4. EXPERIMENTAL	25
4.1 AMOSTRAS E REAGENTES	25

4.2	PREPARO DE AMOSTRAS E MISTURAS TÉCNICAS	26
4.2.1	Preparo das misturas técnicas para análise por GC/qMS e GC×GC/TOF-MS	26
4.2.2.	Preparo de amostras de águas para análises em GC/qMS e GC×GC/TOF-MS	29
4.2.3.	Preparo das misturas técnicas e amostra de fração pesada de petróleo para análise por (-)-ESI-MS/MS	29
4.2.4.	Fracionamento em coluna aberta da amostra P5	29
4.2.5.	Extração em fase sólida seletiva para ácidos naftênicos com fase Dab-Al ₂ O ₃	31
4.3.	ANÁLISE INSTRUMENTAL	32
4.3.1.	Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas com analisador tipo quadrupolo (GC/qMS)	32
4.3.2.	Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectroscopia de massa por tempo de voo (GC×GC/TOF-MS)	32
4.3.3.	Análise por espectrometria de massas tandem com ionização <i>eletrospray</i> no modo negativo ((-)-ESI-MS/MS)	33
4.4.	RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1.	ANÁLISE DAS MISTURAS TÉCNICAS	39
5.1.1.	Análise dos ácidos naftênicos por GC/qMS	39
5.1.1.1.	Análise no modo de varredura de espectro (SCAN)	39
5.1.1.2.	Análise no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM)	43
5.1.1.3.	Comparação da análise das misturas técnicas por GC/qMS nos modos SCAN e SIM	51
5.1.2.	Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS	51
5.1.3.	Análise de ácidos naftênicos por (-)-ESI-MS e (-)-ESI-MS/MS	56
5.1.4.	Comparação das técnicas analíticas	59
5.2.	ANÁLISE DAS AMOSTRAS AQUOSAS	63
5.2.1.	Extração dos ácidos naftênicos a partir de amostras de água	63
5.2.2.	Análise dos ácidos naftênicos por GC/qMS	63
5.2.3.	Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS	91
5.2.4.	Comparação dos resultados obtidos para as amostras de águas analisadas em GC/qMS modo SCAN e SIM e GC×GC/TOF-MS	103
5.3.	ANÁLISE DA FRAÇÃO PESADA DO PETRÓLEO (P5)	106
5.3.1.	Extração dos ácidos naftênicos a partir da fração P5	106
5.3.2.	Análise dos ácidos naftênicos por GC/qMS	106
5.3.3.	Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS	111
5.3.4.	Análise de ácidos naftênicos por (-)-ESI-MS e (-)-ESI-MS/MS	115
5.3.5.	Comparação das técnicas GC/qMS, GC×GC/TOF-MS e (-)-ESI-MS/MS	118
5.4.	RESUMO DOS RESULTADOS	121
6.	CONCLUSÕES	123

LISTA DE FIGURAS

		pg
Figura 1.	Modelos de estruturas de ácidos naftênicos para cada família Z.	11
Figura 2.	Geração e visualização do sinal cromatográfico por GC×GC.	21
Figura 3.	Esquema representativo de um sistema ESI-MS.	23
Figura 4.	Mecanismo de formação de íons na técnica de ionização por “ <i>electrospray</i> ” (ESI).	24
Figura 5.	Analisador <i>ion trap</i> .	24
Figura 6.	Esquema da reação de funcionalização da alumina com cloreto de 1,4- bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano.	26
Figura 7.	Esquema geral para a derivatização (a), ionização (b) fragmentação (c) do t-BDMS derivado do ácido metil ciclopentano ciclohexanóico (usado como exemplo), e proposta de espectro de massas para este composto (d).	27
Figura 8.	Extração em fase sólida com sistema de fluxo controlado (<i>manifold</i>)	31
Figura 9.	Esquema geral para a ionização (a), fragmentação (b) do ácido metil ciclopentano ciclohexanóico (usado como exemplo) no sistema MS/MS no modo negativo, e proposta de espectro de massas MS ² para este composto (c).	35
Figura 10.	Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta Tese	36
Figura 11.	Cromatogramas das misturas técnicas derivatizadas e analisadas no modo SCAN por GC/qMS. (a) SA e (b) MN.	40
Figura 12.	Espectros de massas de alguns ácidos naftênicos presentes na mistura técnica MN, derivatizada e analisada por GC/qMS no modo SCAN.	41
Figura 13.	Distribuição de ácidos naftênicos presentes nas misturas técnicas derivatizadas e analisada por GC/qMS. (a) SA e (b) MN.	43
Figura 14.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z= 0) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 à 18 minutos (b) de 18 a 34,8 minutos (c) de 34,8 a 40 minutos.	45
Figura 15.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos (Z= -2) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 24,8 minutos (b) de 24,8 a 36,0 minutos (c) de 36,0 a 60 minutos.	46
Figura 16.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos (Z= -4) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 30,6 minutos (b) de 30,6 a 37,2 minutos (c) de 37,2 a 65 minutos.	47
Figura 17.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z= 0) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 23,5 minutos (b) de 23,5 a 31,5 minutos (c) de 31,5 a 40 minutos.	48
Figura 18.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos (Z= -2) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 21,8 minutos (b) e (c) de 21,8 a 35 minutos e (d) de 35 a 62,5 minutos.	49
Figura 19.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos (Z= -4) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 30 minutos (b) e (c) de 30 a 43 minutos.	50
Figura 20.	Comparação entre o número de picos relativos aos ácidos naftênicos encontrados nas misturas técnicas SA (a) e MN (b), usando GC/qMS nos modos SCAN e SIM.	52
Figura 21.	Gráfico de Dispersão Bidimensional para a mistura técnica Sigma Aldrich derivatizadas e analisada por GC×GC/TOF-MS. (a) Zoom na região de Z = 0, (b) Zoom na região de Z = - 2 e (c) Zoom na região de Z = - 4.	53
Figura 22.	Gráfico de Dispersão Bidimensional para a mistura técnica Miracema Nuodex derivatizadas e analisada por GC×GC/TOF-MS. (a) Zoom na região de Z = 0, (b) Zoom na região de Z = - 2, (c) Zoom na região de Z = - 4 e (d) Zoom na região de Z = - 6.	54
Figura 23.	Espectro de massas da fragmentação do íon 183 (Z = -2 e 11 átomos de carbono) presente na mistura técnica Miracema-Nuodex analisada por (-)-ESI-MS/MS.	57

Figura 24.	Espectros de massa das misturas técnicas analisadas por (-)-ESI-MS. (a) Mistura Sigma-Aldrich e (b) Mistura Miracema-Nuodex.	58
Figura 25.	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS) para a mistura técnica Sigma Aldrich com um detalhe em Z = 0 C19. (a) GC/qMS no modo SCAN; (b) Zoom na região de C19 e (c) Zoom na região de C19 para o cromatograma de íons extraídos no GC/qMS para Z = 0.	60
Figura 26.	Cromatogramas de da mistura técnica MN analisado em GC/qMS com alguns íons selecionados para (a) ácidos naftênicos monocíclicos (b) ácidos naftênicos bicíclicos.	61
Figura 27.	Exemplo de deconvolução espectral para 3 componentes que co-eluem na ¹ D (¹ tr=23,4667 min) e que se separam parcialmente na ² D na mistura técnica MN. (a) Ampliação de parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos 225, 226 e 227; (b) cromatograma da 2D reconstruído das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço verde para o íon 201, traço laranja para o íon 199 e traço azul para o íon 165); (c1, c2 e c3) espectros de massas dos compostos da amostra.	62
Figura 28.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 1 analisado por GC/qMS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	66
Figura 29.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z= 0) presentes no extrato orgânico da amostra Água 1 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 77,5 minutos.	67
Figura 30.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos (Z= -2) presentes no extrato orgânico da amostra Água 1 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 31 minutos (b) de 31 a 71 minutos.	68
Figura 31.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 2 analisado por GC/qMS, e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	69
Figura 32.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z= 0) presentes no extrato orgânico da amostra Água 2 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 71 minutos.	70
Figura 33.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos (Z=-2) presentes no extrato orgânico da amostra Água 2 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 31 minutos (b) de 31 a 61 minutos.	71
Figura 34.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 3 analisado por GC/qMS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	72
Figura 35.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z= 0) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 88 minutos.	73
Figura 36.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos (Z= -2) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 23,8 minutos (b) de 23,8 a 41 minutos (c) de 41 a 77 minutos.	74
Figura 37.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos (Z= -4) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 50 minutos (b) ampliação da região onde foram detectados picos referentes ao intervalo analisado e apresentado na Figura 37(a) e (c) de 50 a 75 minutos.	75
Figura 38.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 4 analisado por GC/qMS com ampliação (b) da região entre 7,6 e 23,5 minutos, ampliação (c) da região entre 23,5 e 65 minutos e distribuição de ácidos naftênicos (d) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	76
Figura 39.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos acíclicos (Z= 0) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30,0 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 76 minutos.	77
Figura 40.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos	78

	monocíclicos ($Z= -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalo de tempo (a) de 10 a 50,0 minutos (b) ampliação região de 10 a 25 minutos e (c) ampliação da região 15 a 28 minutos.	
Figura 41.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z= -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 50,0 minutos em (b) ampliação da região de detecção dos íons analisados.	79
Figura 42.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 5 analisado por GC/qMS, ampliação (b) da região entre 5 e 30 minutos, ampliação (c) da região entre 30 e 85 minutos e distribuição de ácidos naftênicos (d) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	81
Figura 43.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z= 0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 80 minutos.	82
Figura 44.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z= -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 20 minutos (b) de 20 a 40 minutos (c) de 40 a 62 minutos.	83
Figura 45.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z= -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 22 minutos (b) de 22 a 50 minutos (c) de 50 a 71 minutos.	85
Figura 46.	Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 6 analisado por GC/qMS, ampliação (b) da região entre 20 e 32 minutos e espectro de massas de um dos ácidos naftênicos detectados na amostra e distribuição de ácidos naftênicos (c) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z.	86
Figura 47.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z= 0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 77,5 minutos.	88
Figura 48.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z= -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 40 minutos (c) de 40 a 73 minutos.	89
Figura 49.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z= -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos, (a1)(a2) separação dos íons do cromatograma(a), (b) de 30 a 54 minutos.	90
Figura 50.	Diagrama de cores da amostra Água 1 analisada por GC×GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores TIC. (b) Diagrama de cores AIC com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono. (c) Diagrama 3D gerado a partir do diagrama AIC. (d) Gráfico de dispersão representando a distribuição das famílias $Z= 0, -2$ e -4 no espaço de separação.	92
Figura 51.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 1 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z.	96
Figura 52.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0$ e -2 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 2 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z.	97
Figura 53.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 3 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z.	98

Figura 54.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 4 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z .	100
Figura 55.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 5 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z .	101
Figura 56.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2$ e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 6 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z .	102
Figura 57.	Cromatograma no modo SCAN (a) para as amostras P5-Dab- Al_2O_3 e P5-F6-Dab- Al_2O_3 analisada por GC/qMS e espectros de massas (b) dos compostos detectados na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 .	108
Figura 58.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z= 0$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 25 minutos e (b) de 25 a 80 minutos.	109
Figura 59.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z= -2$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 80 minutos.	109
Figura 60.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z= -4$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 15 a 45 minutos.	110
Figura 61.	Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos tricíclicos ($Z= -6$) e tetracíclicos ($Z= -8$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 80 minutos para os tricíclicos (b) de 10 a 80 minutos para os tetracíclicos.	111
Figura 62.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -4$ e -6 e seus respectivos números de átomos de carbono para a fração P5-Dab- Al_2O_3 analisada por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma, baseada no número de átomos de carbono em cada família Z .	113
Figura 63.	Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z= 0, -2, -4, -6$ e -8 e seus respectivos número de átomos de carbono para a fração P5-F6-Dab- Al_2O_3 analisada por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma, baseada no número de átomos de carbono em cada família Z .	114
Figura 64.	Amostra P5 submetida à análise (-)-ESI-MS. Íons destacados em vermelho pertencem à família $Z=0$, azul $Z=-2$, rosa $Z=-4$, laranja $Z=-8$ e amarelo $Z=-10$.	115
Figura 65.	Amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 analisada em (-)-ESI-MS. Íons destacados em vermelho pertencem à família $Z=0$, rosa $Z=-4$, verde $Z=-6$ e laranja $Z=-8$.	115
Figura 66.	Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 0,50.	116
Figura 67.	Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 0,80.	117
Figura 68.	Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 1,00.	117
Figura 69.	Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 1,20.	118
Figura 70.	Espectro de massas obtido na análise (-)-ESI-MS para a amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com ampliação para visualização dos picos marcados com setas vermelhas.	120

LISTA DE TABELAS

		Pag
Tabela I.	Picos bases esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA.	28
Tabela II.	Informações sobre a ordem e volume de eluição do fracionamento em coluna aberta usando sílica gel.	30
Tabela III.	Condições experimentais para análise em GC×GC/TOF-MS	34
Tabela IV.	Íons pseudo-moleculares e fragmentos ionizados do íon pseudo-molecular decorrentes da perda dos fragmentos neutros 18, 28 e 44 esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos.	37
Tabela V.	Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas misturas técnicas SA e MN analisadas por GC/qMS no modo SCAN.	42
Tabela VI.	Picos cromatográficos para os íons M-57 detectados em mesmo tempo de retenção do íon 75 nas misturas técnicas SA e MN analisadas por GC/qMS no modo SIM.	44
Tabela VII.	Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas misturas técnicas SA e MN analisadas por GC×GC/TOF-MS.	55
Tabela VIII.	Rendimento em massa (m/m %) de extrato orgânico seco e pH de cada amostra aquosa.	63
Tabela IX.	Área percentual e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados em extrato orgânico derivatizado proveniente da extração líquido-líquido de amostras de aquosas (Água 1-Água 6) analisada por GC/qMS no modo SCAN.	64
Tabela X.	Picos cromatográficos detectados para os íons M-57 que apresentam pico de íon 75 com mesmo tempo de retenção presentes nas amostras de aquosas (Água 1-Água 6) analisado <i>por GC/qMS no modo SIM</i> .	65
Tabela XI.	Área percentual e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados em amostras de água analisada por GC×GC/TOF-MS.	93
Tabela XII.	Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas duas frações geradas pelo fracionamento da amostra de fração pesada de petróleo P5 (P5- Dab-Al ₂ O ₃ e P5-F6- Dab-Al ₂ O ₃) analisadas por GC×GC/TOF-MS.	112

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AIC	<i>analytical ion chromatogram</i> - cromatograma de íon analítico
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i> – ionização química a pressão atmosférica
ACN	acetonitrila
CI	<i>chemical ionization</i> – ionização química
DCM	diclorometano
DIC	<i>deconvolued ion currents</i> - correntes iônicas deconvoluídas
EI	<i>electron impact</i> – impacto de elétrons
ESI	<i>electrospray ionization</i> - ionização por eletrospray
FTRI	<i>fourier transform-infrared spectroscopy</i> – espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
FABMS	<i>fast atom bombardment mass spectrometry</i> – espectrometria de massas com bombardeamento de átomo rápido
FID	<i>flame ionization detector</i> – detector de ionização por chama
GC×GC	<i>comprehensive two dimensional gas chromatography</i> – cromatografia gasosa bidimensional abrangente
GC/MS	<i>gas chromatography/mass spectrometry</i> – cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas
GOP	gás óleo pesado
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> – cromatografia líquida de alta eficiência
LLE	<i>liquid-liquid extraction</i> – extração líquido-líquido
MTBDSTFA	<i>n</i> -metil- <i>n</i> -(<i>t</i> -butildimetilsilil)trifluoracetamida
NA	<i>naphthenic acids</i> - ácidos naftênicos
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> – ressonância magnética nuclear
PLC-8	<i>preparative liquid chromatography with 8 fractions</i> – cromatografia líquida preparativa com 8 frações.
PM	período de modulação
qMS	<i>quadrupole mass spectrometry</i> – espectrometria de massas com analisador tipo quadrupolo
RF	rádio frequência
SIM	<i>selected ion monitoring</i> - monitoramento de íons selecionados
SPE	<i>solid phase extraction</i> – extração em fase sólida
TAN - NAT	<i>total acid number</i> - número de acidez total
TIC	<i>total ion chromatogram</i> - cromatograma de íons totais
TOF-MS	<i>time-of-flight mass spectrometry</i> – espectrometria de massas por tempo de voo

RESUMO

Ácidos naftênicos são constituintes do petróleo e seus derivados, presentes em baixa concentração e em uma grande variedade de compostos devido à possibilidade de apresentar uma grande diversidade de isômeros. O interesse da indústria petrolífera em torno destes está voltado para a possível corrosão provocada nas unidades de refino de óleo cru e no impacto ambiental associado à geração de resíduos aquosos poluentes durante o processamento do petróleo. Neste trabalho estudou-se a aplicação das técnicas de CG/qMS, (ESI)-MS/MS e GC×GC/TOF-MS na caracterização dos ácidos naftênicos em fração de petróleo, misturas técnicas de ácidos naftênicos e em amostras aquosas derivadas do processamento de petróleo. As técnicas analíticas foram comparadas sendo encontrados resultados satisfatórios nas três técnicas usadas, com uma vantagem considerável para a GC×GC, devido a sua maior capacidade de picos e maior sensibilidade. Entretanto, salienta-se que a GC/qMS, especialmente usando o modo SIM, apresentou resultados aceitáveis, particularmente se considerarmos o custo e o tempo global de análise. Também a técnica de MS/MS permitiu uma clara definição de perfil dos ácidos naftênicos através de uma análise muito rápida, o que pode ser uma grande vantagem na comparação de diferentes amostras.

ABSTRACT

Naphthenic acids are constituents of petroleum and its products, presented in low concentration and in a wide variety of compounds because of the possibility of showing a large number of isomers. The interest of the oil industry on these compounds is focused on the possible of corrosion in refining units of crude oil and in the environmental impact associated with the generation of aqueous waste during the processing of the crude oil. In this work, it was studied the application of techniques of GC/qMS, (ESI)-MS/MS and GC×GC/TOF-MS in the characterization of naphthenic acids in oil fractions, technical mixtures of naphthenic acids and aqueous samples derived from the petroleum processing. Analytical techniques were compared and satisfactory results were found in the three techniques used, with a considerable advantage of the GC×GC, due to its higher peak capacity and higher sensitivity. However, it is noted that the GC/qMS, especially using the SIM mode, showed acceptable results, particularly considering the cost and overall time of analysis. Also the technique of MS/MS allowed a clear definition of the naphthenic acids profile through a very fast analysis, which can be a great advantage when comparing different samples.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é formado por uma mistura complexa composta principalmente de hidrocarbonetos. Em menor quantidade, mas de grande influência nas características físico-químicas e valor agregado do óleo cru estão presentes uma ampla gama de compostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais pesados. Variações da concentração de cada uma dessas classes de compostos estão associadas à origem geológica.^{1,2}

O petróleo proveniente da América do Sul, dentre eles o petróleo brasileiro, está entre as fontes de óleo cru mais ácido do mundo. A acidez do petróleo deve-se a presença de ácidos de origem orgânica e inorgânica. Entre os compostos ácidos orgânicos presentes no petróleo destacam-se em importância a presença dos ácidos naftênicos. Ácidos naftênicos são considerados misturas complexas de ácidos monocarboxílicos contendo um ou mais anéis alicíclicos alquil-substituídos e em menor quantidade ácidos carboxílicos alifáticos.³ Na indústria petrolífera, o principal interesse relacionado à presença desses compostos nos óleos crus se deve à corrosão nas unidades de refino, durante o processo de fracionamento do petróleo. Embora ácidos naftênicos sejam um problema nas refinarias, e conseqüentemente a sua presença em óleos crus um dos responsáveis pela desvalorização do óleo, esses compostos quando convertidos na forma de sais metálicos adquirem valor agregado por serem de interesse da indústria de polímeros, tintas, resina e fungicidas. Também são considerados importantes biomarcadores, produtos da biodegradação incompleta ou da degradação térmica durante o processo de geração do óleo.⁴⁻⁷

A caracterização dos ácidos naftênicos é considerada um desafio analítico por ter uma composição bastante heterogênea, apresentando centenas de compostos diferentes, baixa concentração e em uma matriz altamente complexa. Somada a essas dificuldades, a caracterização dos ácidos naftênicos esbarra em problemas como a falta de padrões isolados e certificados.

INTRODUÇÃO

O mercado disponibiliza algumas misturas técnicas que são empregadas como padrões de ácidos naftênicos em análises de amostras petroquímicas, tanto na indústria quanto na pesquisa. Estas misturas constituem uma alternativa atraente na ausência de padrões certificados, porém apresentam grande complexidade e representam um desafio para o desenvolvimento de métodos analíticos.^{8,9} A caracterização dessas misturas de ácidos naftênicos usando técnicas cromatográficas e espectroscópicas é difícil, uma vez que são amostras heterogêneas com diferentes tipos de ácidos variando de um lote para outro. Algumas tentativas têm sido relatadas para caracterização de ácidos naftênicos nestas misturas, por cromatografia gasosa e líquida associadas à espectrometria de massas.^{10,11} De forma semelhante, as análises em amostras reais de petróleo e derivados, são também laboriosas e a maior parte dos trabalhos indicam a cromatografia gasosa com espectrometria de massas como a técnica analítica, até o momento, mais usada para sua caracterização.^{12,13}

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas é uma técnica bem explorada para análise de ácidos naftênicos, porém, devido à polaridade dos compostos existe a necessidade de derivatização prévia. Quando a análise desses compostos se dá em amostras petroquímicas, anteriormente à derivatização existe a necessidade de etapas longas e trabalhosas de separação, as quais podem ocasionar perda dos compostos de interesse. Na cromatografia gasosa ou líquida, um problema comumente enfrentado, devido à complexidade da amostra é a ocorrência de UCMs (misturas complexas não resolvidas, do inglês *unresolved complex mixtures*), que correspondem a grandes áreas com picos não resolvidos devido à co-eluição dos compostos presentes na amostra.¹²⁻¹⁵

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente oferece um aumento na capacidade de pico sem precedentes e uma melhor separação, estes são requisitos bastante desejáveis na análise de amostras complexas. A associação com espectrômetros de massas com maiores taxas de aquisição de espectros/segundo, como no caso do espectrômetro de massas por tempo de voo, proporciona uma caracterização mais precisa de cada pico cromatográfico. A combinação das vantagens oferecidas pela união dessas duas técnicas, junto ao emprego de softwares com deconvolução espectral, que

INTRODUÇÃO

oferecem espectros de massa exata de cada composto, são facilitadores para propósitos de identificação.⁹

O espectrômetro de massas *tandem* com fonte de ionização branda, como a (-)ESI, também vem sendo utilizado para caracterização de ácidos naftênicos. Essa configuração de equipamento apresenta como principal vantagem não necessitar de derivatização, apresentar um tempo de análise curto e tratamento de dados bastante simplificado. A identificação de analitos é facilitada por serem gerados espectros de massa com fragmentação característica. Na primeira etapa a ionização da molécula resulta da perda de um próton e na segunda quebra, ocorre a formação de íons provenientes da perda dos fragmentos neutros CO, CO₂ e H₂O.¹⁶⁻¹⁹

Baseado nas exigências do mundo moderno em produzir resultados rápidos associados ao grande interesse da indústria petrolífera na caracterização e elucidação de ácidos naftênicos em amostras de petróleo de alta complexidade, a busca por novas metodologias analíticas que decifrem a composição de ácidos naftênicos em derivados de petróleo e outras amostras igualmente complexas, tem sido o objetivo das pesquisas neste campo.

Dentro desta perspectiva, o presente trabalho tem como propósito de estudar ácidos naftênicos em diferentes amostras aplicando e comparando técnicas cromatográficas e espectroscópicas: GC/qMS (cromatografia gasosa com detector de massas com analisador quadrupolar, do inglês *gas chromatography / quadrupole mass spectrometry*), GC×GC/TOF-MS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de massas com analisador por tempo de voo, do inglês *comprehensive two dimensional gas chromatography / time of flight mass spectroscopy*) e (-) ESI-MS/MS (espectroscopia de massa tandem com ionização por eletrospray no modo negativo, do inglês *negative electrospray ionization-mass spectroscopy/mass spectroscopy*).

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar ácidos naftênicos em misturas técnicas comerciais de ácidos naftênicos, uma fração pesada de petróleo e amostras aquosas derivadas da indústria do petróleo, aplicando e comparando técnicas cromatográficas e espectroscópicas: GC/qMS, GC×GC/TOF-MS e (-) ESI-MS/MS

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar e caracterizar os ácidos naftênicos usando GC/qMS (modos SCAN e SIM), GC×GC/TOF-MS e (-) ESI-MS/MS em duas misturas técnicas de ácidos naftênicos: Sigma Aldrich (SA) e Miracema Nuodex (MN), derivatizadas com MTBDSTFA [*N*-metil-*n*-(*terc*-butildimetilisilil) trifluoracetamida];
- Extrair os ácidos naftênicos de amostras de água derivadas do processamento do petróleo usando extração líquido-líquido;
- Otimizar as condições analíticas desenvolvidas para as misturas técnicas, para aplicação aos extratos das amostras de água;
- Caracterizar os ácidos naftênicos nos extratos orgânicos das amostras aquosas usando os métodos otimizados;
- Extrair os ácidos naftênicos da fração de petróleo fornecida pela Petrobras usando cromatografia líquida preparativa e extração em fase sólida;
- Otimizar as condições analíticas desenvolvidas para as misturas técnicas, para aplicação à fração de petróleo;
- Caracterizar os ácidos naftênicos de fração de petróleo usando os métodos otimizados;
- Comparar a eficiência dos métodos analíticos aplicados na análise das diferentes amostras derivadas do petróleo, contendo ácidos naftênicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PETRÓLEO

De origem natural, não renovável e de ocorrência limitada, o petróleo movimentava bilhões de dólares diariamente em uma atividade industrial gigantesca. Recursos consideráveis são alocados para a sua exploração e pesquisa, fazendo surgir, a cada dia, tecnologias e equipamentos mais sofisticados para a descoberta de novas jazidas, extração, transporte e refino.²⁰

A denominação petróleo tem origem no latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), apresenta como característica ser um líquido oleoso, inflamável, menos denso que a água e cor que varia do negro ao castanho-claro. O petróleo apresenta composição química formada principalmente de hidrocarbonetos. A ampla variedade e diversidade desses compostos lhe conferem grande complexidade, tornando praticamente impossível isolar compostos puros ou mesmo misturas de composição completamente identificadas. A separação normalmente é feita em frações de acordo com a faixa de ponto de ebulição, variando desde gases até asfalto e piche.^{20,21} Óleos obtidos de diferentes reservatórios apresentam variações em suas composições. A característica de cada óleo é dada pelas proporções das diferentes moléculas, impossibilitando a existência de dois óleos com idêntica composição.²² Variações de cor, viscosidade e quantidade de gás liberado também revelam perfil de um determinado óleo, porém, independente de suas características, todos os óleos brutos apresentam composição elementar similar. A análise elementar de um óleo bruto típico apresenta conteúdo de carbono entre 83 – 87 %, hidrogênio de 11 - 14 %, enxofre de 0,06 – 8 %, nitrogênio de 0,11 – 1,7 %, oxigênio de 0,1 – 2% e metais até 0,3 %.²⁰

Os altos teores de carbono e hidrogênio devem-se aos hidrocarbonetos, principais constituintes do óleo. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo estão na forma de moléculas saturadas, insaturadas e aromáticas. Os hidrocarbonetos saturados, também chamados de alcanos, são constituídos de parafinas (cadeias lineares), isoparafinas (cadeias ramificadas) e naftênicos (cadeias cíclicas). O petróleo ainda apresenta em sua composição hidrocarbonetos insaturados (olefinas) e os hidrocarbonetos aromáticos. Os compostos aromáticos apresentam pelo menos um anel aromático em sua estrutura (arenos). Além da vasta quantidade e

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

variedade de hidrocarbonetos, o petróleo apresenta uma quantidade considerável de compostos orgânicos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, esses são considerados impurezas, presentes em todas as frações do petróleo, porém acumulados em maior concentração nas frações mais pesadas.^{20,23,24}

Os compostos metálicos estão na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, ou na forma de compostos organometálicos complexos presentes nas frações mais pesadas. Os principais metais são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio. Os compostos metálicos são responsáveis pela contaminação de catalisadores, e metais como o sódio, quando presente em combustíveis de fornos, reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários, já o vanádio quando presente nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão.²⁰ Compostos com enxofre estão presentes em todos os tipos de petróleos na forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e muito raramente na forma de enxofre elementar. Esses compostos são indesejáveis, aumentam a polaridade dos óleos, tornam os produtos derivados do petróleo corrosivos, contaminam catalisadores industriais, determinam a cor e o cheiro do produto final e são tóxicos devido à geração de SO_2 e SO_3 , compostos poluentes da atmosfera.^{20,25}

Compostos nitrogenados são termicamente estáveis e presentes nas frações pesadas na forma de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. Os compostos nitrogenados aumentam a capacidade do óleo de reter água em emulsão, instabilizam os produtos finais do refino propiciando a formação de gomas, alterando a coloração e contaminando catalisadores.^{20,25} Os compostos oxigenados são encontrados na forma de ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos, se concentram nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo.²⁰

O óleo bruto passa por processo de refino e este processo pode ser resumido em três etapas: separação em torre de destilação, onde o petróleo bruto é separado por diferentes faixas de temperatura de ebulição; conversão para separação dos derivados, onde ocorre

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

alteração do esqueleto carbônico ou da função química e; acabamento, etapa onde são realizadas purificações para remoção ou transformação dos contaminantes.²⁶

A destilação do petróleo pode ser atmosférica e/ou a vácuo. Na destilação atmosférica são coletadas frações com ponto de ebulição inferior a 340 °C, nesta etapa são produzidas frações de gás, gasolina, querosene e diesel. O resíduo que não volatiliza fica na base da torre (resíduo de destilação atmosférica). O resíduo é encaminhado para a destilação a vácuo onde são produzidas frações de gasóleo leve e pesado e novo resíduo que pode ser enviado para outras etapas de processamento, estas envolvem tratamento com solvente ou, ainda, craqueamento que produz frações com maior valor agregado.^{20,27}

3.1.1. Petróleo no Brasil

Em 1953 foi criada a Petrobras, maior empresa de exploração de petróleo do Brasil e uma das 10 maiores do mundo. Conhecida ao longo de sua história pelo investimento em tecnologia de busca e exploração de poços de petróleo começou a explorar petróleo em 1960.²⁸ Em 1974, descobriu reservas comerciais na Bacia de Campos, litoral fluminense. O campo inicial foi o de Garoupa, seguido pelos campos maiores de Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador, iniciando, assim, uma nova era para a atividade petrolífera brasileira, em termos de reservas e produção, aumentando a produção nacional de crus pesados.²⁹ No final dos anos de 1980 a empresa atingiu capacidade de produção de quase 80% do petróleo consumido no país, em 2000 permitiu ao Brasil atingir a auto-suficiência em petróleo.²⁸

Boa parte do petróleo brasileiro é considerado pesado, característica que dificulta a separação óleo-água nos separadores de superfície e faz com que o refino desses óleos com a tecnologia atual resulte em menor quantidade GLP, nafta petroquímica, querosene e diesel, e assim, reduz seu valor comercial. Além disso, esses óleos apresentam alta viscosidade, o que torna difícil e muitas vezes inviabilizada sua remoção do reservatório até a superfície.³⁰ O País produz mais petróleo bruto do que a sua demanda interna, no entanto, como cerca de 70% da produção é de petróleo mais pesado e a estrutura de refino não é totalmente adequada para o processamento desse tipo de óleo, ainda é necessário importar petróleos leves, para aumentar a produção de derivados leves e médios, como gás de cozinha, gasolina, nafta petroquímica e óleo diesel. Assim, o excedente de petróleo nacional pesado é exportado.³¹

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 2008, a descoberta do pré-sal revelou um óleo com característica completamente diferentes do petróleo explorado até o momento no litoral brasileiro. Este é considerado um óleo de média a alta qualidade, segundo a escala API (*American Petroleum Institute*) que classifica o petróleo como leve, médio ou pesado de acordo com a sua densidade relativa. O pré-sal é uma nomenclatura usada em geologia e refere-se a uma camada que fica abaixo da camada do sal do planeta. Essas formações são mais antigas e de acesso mais difícil que as reservas de petróleo acima da camada do sal (pós-sal). Acredita-se que os maiores reservatórios petrolíferos do pré-sal, todos praticamente inexplorados pelo homem, encontram-se do nordeste ao sul do Brasil, no Golfo do México e na costa oeste da África. No Brasil, a área em destaque pela recente descoberta encontra-se no subsolo do oceano Atlântico, uma área que vai do norte da Bacia de Campos ao sul da Bacia de Santos, esta área é considerada zona econômica exclusiva do Brasil. Estas estão entre as primeiras descobertas petrolíferas nas camadas pré-sal e são as maiores até o momento.²⁸

3.2. CRUS DE OPORTUNIDADE

Os crus de oportunidade são óleo de baixo custo no mercado, pois apresentam características físico-químicas que impossibilitam o seu refino em uma unidade qualquer. Esse tipo de óleo exige unidades de refinamentos específicas que podem adquirir o petróleo a baixo custo, refinar de forma economicamente viável e transformar em um produto de alto valor no mercado.

Embora ao longo dos últimos anos tenha ocorrido uma redução da utilização do petróleo, sua participação no consumo energético mundial ainda é muito grande e deverá manter-se expressiva por várias décadas. Além de predominante no setor de transporte, ainda é um dos principais responsáveis pela geração de energia elétrica de diversos países por uso de usinas termoelétricas.³² A ocorrência de óleos pesados vem aumentando sensivelmente e as empresas petrolíferas precisam encontrar formas de aproveitar o óleo não convencional encontrado.³² A principal característica dos óleos pesados é a alta viscosidade e um significativo conteúdo de heteroátomos, diretamente relacionados à presença em maior quantidade de compostos como resinas e asfaltenos, que são as frações mais polares.³³ Consideram-se óleos não convencionais aqueles recursos que foram identificados, mas que, por suas características geológicas, requerem tecnologias alternativas de exploração e

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

transporte, com custos de produção em geral, superior aos custos do petróleo convencional.³² Dentre os óleos não convencionais que vêm ganhado espaço no mercado estão os óleos ácidos, estes se caracterizam por seu conteúdo de ácidos naftênicos e ácidos orgânicos leves, com grau de acidez dado em NAT (número de acidez total). Este tipo de óleo exige investimento metalúrgico, unidades de refino com ligas metálicas especiais e resistentes ao ataque corrosivo provocado pela presença de ácidos naftênicos.³⁴

Existem previsões econômicas de que, para o ano de 2025, o óleo pesado será a principal fonte energética do mundo. As reservas de petróleo são significativamente grandes e no Brasil a maior incidência de óleos pesados está na Bacia de Campos (RJ), região que produz cerca de 90% do petróleo brasileiro. América do Sul e Central contem mais de 60% das reservas mundiais de óleos pesados.³²

A escala de preços do petróleo leve levam refinadores equipados com unidades complexas há ter vantagens sobre os refinadores com unidade simples, uma vez que podem processar crus com descontos em relação às cotações dos óleos leves, agregando valor a óleos pesados e ácidos, como por exemplo, o petróleo brasileiro Marlin.²⁹ O petróleo não é um produto homogêneo e com produção bastante diversificada, com suas próprias especificações técnicas, segundo a cadeia de processos a que é submetido. Refinarias, responsáveis pelos processos de produção e adequação de combustíveis ao consumo final, diferem entre si, conforme os seus *blends* de carga e sua tecnologia de produção, o perfil dos mercados em que estão situadas, bem como suas estratégias produtivas.²⁹

O petróleo brasileiro apresenta em média 0,54% de seu peso de enxofre, sendo considerado semidoce (pouco sulfuroso). Esse é um bom atributo para refino, dado que o cru brasileiro é de tendência pesada. Baixos teores de enxofre são exceção em petróleos pesados, já que geralmente são azedos. Tal característica é um fator que valoriza esse tipo de petróleo como constituintes de *blends* de cargas de refinarias no exterior. Em contrapartida, o petróleo brasileiro é reconhecido por sua relativa acidez frente aos demais crus mundiais, motivo que o credencia como um óleo exótico ao refino. Ainda que seu NAT médio de 0,64 mgKOH/g não o denomine como um cru ácido, contudo a corrente dominante Marlim apresenta uma acidez considerável de 1,09 mgKOH/g. Esta é uma especificidade negativa do óleo brasileiro exportado, já que para seu processamento, as refinarias deverão adequar suas plantas, acrescentando custos elevados ao refino e, conseqüentemente, um desconto frente a óleos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

convencionais. No entanto, os petróleos brasileiros quando processados em refinarias complexas, podem oferecer ganhos de competitividade uma vez que o custo desses óleos são inferiores e a produção de derivados leves e médios são maximizadas, devido aos baixos níveis de enxofre, apresentam potencial de valorização no mercado.²⁹

3.3. ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Ácidos naftênicos são ácidos orgânicos naturais presentes no petróleo. São encontrados predominantemente em óleos imaturos, biodegradados, em óleos pesados e em águas residuais que são oriundas do processo de extração do petróleo. Os ácidos carboxílicos são formados no petróleo pela degradação bacteriana de cadeias parafínicas, dando origem compostos com anéis naftênicos e aromáticos.³⁵⁻³⁷ A concentração destes ácidos em diferentes óleos crus é altamente variável, embora a concentração seja maior em corte de petróleo destilados entre 250 e 400 °C e seu efeito corrosivo em unidades de refino desprotegidas podem ser muito graves.³⁸⁻⁴⁰

Os ácidos naftênicos são representados pela fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde n indica o número de carbonos e Z a deficiência de hidrogênio em função da ciclização.

São considerados ácidos naftênicos os ácidos carboxílicos acíclicos alquil-substuídos e ácidos carboxílicos ciclo-alifáticos com um ou mais anéis condensados.⁴¹⁻⁴³ É característica dos ácidos alquílicos a presença de grande número de ramificações enquanto que para os ácidos saturados ciclo-alifáticos o mais usual é a presença de anéis de 5 e 6 unidades de carbono. Exemplos dessas estruturas são apresentados na Figura 1, onde m representa o número de unidades CH_2 e Z o número de deficiência de hidrogênio proveniente da ciclização. O valor de Z dividido por dois informa o número de anéis presentes na estrutura do ácido.^{44,45}

Ácidos carboxílicos podem apresentar frações com milhares de compostos com estrutura e peso molecular diferenciado. Essas variações possibilitam a presença de vários isômeros para um Z específico. As estruturas dos ácidos naftênicos podem variar em 14 unidades de massa atômica em uma mesma série Z pela presença de $-CH_2$, ou em 2 unidades de massa atômica entre as séries Z pela perda de dois hidrogênios decorrente da formação de cadeia cíclica.^{5,46-51}

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

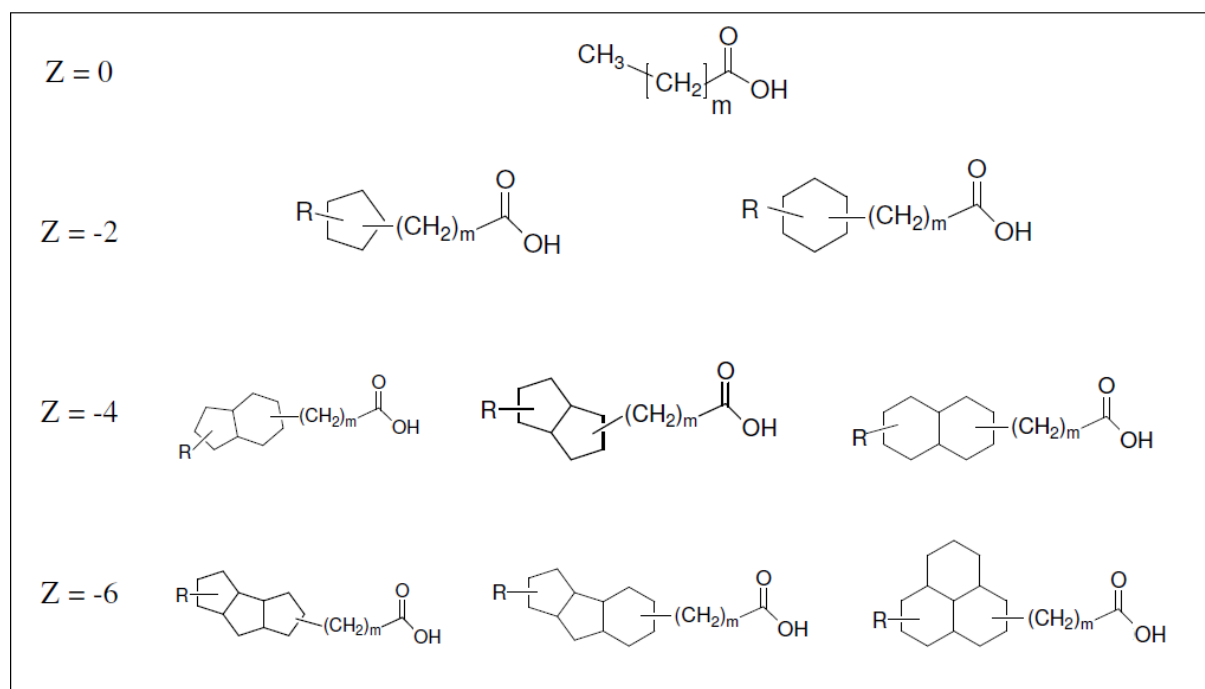


Figura 1. Modelos de estruturas de ácidos naftênicos para cada família Z.

3.3.1. Propriedades físico-químicas dos ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são líquidos viscosos e quando destilados apresentam coloração escura. Quando destilados a coloração é amarela clara, embora rapidamente passe ao âmbar. Estes ácidos apresentam odores característicos devido à presença de compostos fenólicos e sulfurados extraídos com os ácidos. A remoção desses compostos é difícil, economicamente é impraticável e não se consegue reduzir totalmente o odor. Todos os petróleos apresentam ácidos naftênicos, mas em diferentes concentrações, podendo o percentual ácido chegar a 4%. Ácidos naftênicos comerciais geralmente são provenientes de frações de querosene e gasóleo e alguns ácidos de maior peso molecular de cortes leves de óleos lubrificantes.^{35,36} São compostos completamente solúveis em solventes orgânicos e a solubilidade em água depende do pH e do tamanho da molécula.⁵²

3.3.2. Aplicações dos ácidos naftênicos

A literatura cita o emprego de ácidos naftênicos na manufatura de secantes de tintas, inibidores de corrosão, lubrificantes, catalisadores e preservativos de madeiras. Esses são utilizados geralmente na forma de sais metálicos.^{5,35,37} Sais de ácidos naftênicos como os de chumbo, cálcio, cobalto, zinco e manganês, quando adicionados a tintas e vernizes atuam

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

como catalisadores na oxidação e polimerização de óleos secantes e resinas.^{35,38} Naftenatos de chumbo podem ser usados em lubrificantes como anti-corrosivo, a esse composto também é atribuída a capacidade de aumentar propriedades antiaderentes, de oleosidade e resistência de filmes, porém seu uso não é desejável devido à toxicidade do metal. Os naftenatos de cobalto são usados para aumentar a velocidade de formação de resinas de poliéster insaturado na construção de laminados de fibra de vidro, ou ainda, como catalisadores em múltiplas etapas de conversão de hidrocarbonetos insaturados em alcoóis mono-hídricos.³⁵ Os naftenatos de cobre e zinco são conhecidos por suas propriedades antifúngicas, apresentam longa proteção contra fungos, mofos, bolores e parasitas marinhos, sendo usados na proteção de madeiras e jutas.^{8,35} Também é citado o uso de naftenatos como agente emulsificante na produção de inseticidas.³⁷

3.3.3. Importância do estudo de ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são constituintes minoritários do petróleo, mas com importante significado em estudos geoquímicos, de mecanismos de biodegradação, ambientais e de corrosão.^{16,36,39}

Entre os compostos presentes no petróleo é bastante comum o estudo de hidrocarbonetos como biomarcadores. No entanto, compostos contendo heteroátomos de N, S e O fornecem informações complementares importantes para entender a história geológica e a evolução da bacia sedimentar. Conhecimentos da evolução da bacia sedimentar também pode ser adquiridos pela relação de variações da acidez em função do tempo de maturação do petróleo e/ou processos de biodegradação durante a sua neoformação.⁵¹ Estudos de biomarcadores como ácidos naftênicos são considerados importantes para determinar o ciclo de vida do petróleo, uma vez que esses ácidos são bastante resistentes à biodegradação.^{11,52,53}

Pesquisa desenvolvida com óleo bruto da Nigéria e Indonésia buscou encontrar indicativo de maturação e migração do petróleo, utilizando ácidos triterpenóicos pentacíclicos com configuração (17 β H, 21 β H).⁵⁴ Neste estudo, foram encontrados diastereoisômeros do carbono C-22 em uma variedade de amostras geológicas. Não foram detectados homólogos de hopanos mais pesados, cuja ausência pode ser indicativo da solubilização no óleo durante a migração ou no período de maturação na rocha, sendo estes compostos, possivelmente, empregados como marcadores geoquímicos.⁵⁴⁻⁵⁶

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A análise de ácidos presentes em águas pode ser usada como impressão digital em derramamentos de óleo no meio ambiente, uma vez que estes são bastante resistentes à degradação.⁵⁷

O conhecimento do perfil desses ácidos é importante para desenvolver medidas apropriadas para controle e tratamento das águas residuais, assegurando conformidade com requisitos de licenciamento ambiental, e também no aspecto econômicos, buscando a valorização de tais óleos.⁵⁸

Ácidos naftênicos, além de atuarem como fontes de informação a respeito do ciclo de vida do petróleo, também despertam o interesse do segmento de refino. Esses ácidos são considerados responsáveis pela corrosão em torres de destilação, e em alguns processos são resíduos geradores de impacto ambiental. Unidades que processam óleo de areia geram resíduo aquoso na etapa de remoção do betume, sendo os ácidos naftênicos alguns dos compostos presentes nesse resíduo arenoso.^{14,16}

3.3.4. Ácidos naftênicos em petróleo

O aumento na demanda de derivados de petróleo trouxe a necessidade de refino de óleo bruto de origens e composições bastante diversificadas. Essa nova exigência acarretou problemas para muitas indústrias que foram construídas no período de 1950 a 1960, principalmente na Europa. Estas refinarias foram planejadas para petróleos não corrosivos e sofrem impactos em sua estrutura devido a variações do grau de corrosão.⁵⁹

Unidades de refino de óleo bruto com proteção metalúrgica para processamento de óleos com altos teores de enxofre não estão protegidas contra o ataque de ácidos naftênicos. Estados mais graves de corrosão naftênicas geralmente ocorrem em torres de destilação à vácuo em faixas de temperatura entre 550 °F (288 °C) e 650 °F(343 °C).³⁸

Pesquisas visando relacionar resultados de corrosão em laboratório com desempenho na indústria têm sido desenvolvidas e alguns estudos revelam que o processo de corrosão está associado ao tipo de ácido presente no óleo bruto, à temperatura, ao fluxo do fluido, à turbulência, ao estado físico (líquido ou vapor), à pressão e aos materiais de construção das unidades de destilação. Porém, há ainda muitas lacunas a serem preenchidas para o completo entendimento dessa ocorrência. O fato é que o interesse renovado nesse problema deve-se a

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

variações na qualidade e custo dos óleos crus. A definição de como e quais ácidos são geradores da corrosão pode ser uma forte influência que ditará o potencial econômico de petróleos ácidos.^{5,60,61}

O teor de ácidos no petróleo é determinado por meio de titulação com solução alcoólica de hidróxido de potássio. O resultado dessa titulação relaciona miligramas de hidróxido de potássio usado para neutralizar os ácidos por grama de óleo titulado (mg KOH/g óleo), essa determinação é chamada de NAT, ou TAN, do inglês *Total Acid Number*.^{38,40} Estudos mostram que a corrosão naftênica é irrelevante em valores de NAT inferior a 0,5 mg KOH/g óleo, e que o início do processo corrosivo se intensifica em valores entre 1,5 e 2,0 mg KOH/g óleo. Todavia, a avaliação de corrosão naftênica somente pelo valor de NAT pode ser pobre e duas considerações devem ser feitas nesse caso: (1) o valor titulável de NAT representa todos os ácidos presentes no petróleo (ácidos naftênicos, demais ácidos orgânicos e alguns ácidos minerais); e (2) petróleos com mesmo valor de NAT podem apresentar variações na composição de ácidos naftênicos.^{48,61} A extensão da corrosão provocada por ácidos naftênicos não depende apenas do conteúdo de ácidos mas também da estrutura química e da disponibilidade do grupo carboxílico para adsorver sobre a superfície do metal e formar complexos.⁶⁰

O mecanismo de corrosão naftênica é pouco conhecido e o mais provável, segundo a literatura, é que ocorra através da reação dos ácidos naftênicos com o ferro, formando naftenatos de ferro. Os naftenatos de ferro, sais solúveis no óleo, desorvem da superfície metálica e expõe o metal a novo ataque ácido. Por sua vez, naftenatos de ferro podem reagir com ácido sulfídrico, formando sulfeto de ferro e regenerando o ácido, tornando esse disponível para novo ataque a superfície metálica.⁶¹

A corrosão naftênica ocorre exclusivamente em fase líquida. O ataque é aparentemente maior quando o ácido muda de fase, condensando-se sobre o metal produzindo sulcos característicos que distingue este tipo de corrosão do ataque sulfúrico a altas temperaturas. Isto indica que a corrosão é acentuada em temperaturas um pouco inferiores ao ponto de condensação do ácido.^{61,62}

Nos combustíveis para avião os ácidos naftênicos são removidos com soda cáustica (1% NaOH) e são convertidos a naftenatos de sódio. Esse processo é necessário para satisfazer a especificação de número de acidez dos combustíveis de avião. Entretanto,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

naftenatos de sódio (sabões) são extraídos dos combustíveis de avião com água, e como o sabão é alcalino, pode aumentar o pH da água de lavagem.³⁸

3.3.5. Ácidos naftênicos em água

A literatura apresenta vários estudos de caracterização, toxicidade e biodegradação de ácidos naftênicos presentes em água. Estes estudos são basicamente relacionados à água proveniente da indústria de beneficiamento do óleo de areia (*tar sands*), principalmente na Alberta no Canadá, que produz grande volume de água contendo elevada concentração de ácidos naftênicos persistentes no meio ambiente.⁶³⁻⁶⁹

Nas duas últimas décadas ocorreu uma grande expansão na indústria petrolífera canadense que explora óleos não convencionais (óleo de areia). Em 2000 a produção de óleo de areia e óleo convencional no país, em barril dia⁻¹, foi praticamente à mesma. Já em 2007 a produção do óleo de areia foi o dobro da produção do convencional.⁶³

O processo de refino do óleo de areia geralmente se dá pelo emprego do método de extração Clark, que utiliza grandes volumes de água quente para extrair o betume (óleo presente na areia). Investigações da toxicidade desta água em alguns organismos aquáticos demonstraram que esses são sensíveis a exposição a ácidos naftênicos nas concentrações presentes nos lagos do resíduo aquoso. Outra fonte de contaminação ambiental por ácidos naftênicos pode ocorrer nos depósitos de óleo de areia pela migração destes compostos e contaminação do lençol freático.⁷⁰

Em estudo de Han e colaboradores⁶⁴ para estimar a biodegradação *in situ* de ácidos naftênicos em água proveniente do processo de extração do betume do óleo de areia, foi comparado o perfil de ácidos de pontos com diferentes idades e ácidos extraídos do óleo de areia em laboratório. As amostras de água dos pontos de amostragem apresentaram ácidos de Z= 0 a Z= -12. Em todos os pontos de amostragem os ácidos que apresentaram maior resposta foram os bicíclicos, seguido de ácidos tricíclicos. As demais famílias Z apresentaram uma resposta bem menor, sendo que ácidos alifáticos (Z= 0) foram detectados somente em um dos pontos coletados, sendo esse um ponto em atividade para descarte e o mais jovens deles. Os resultados encontrados indicam que ácidos alifáticos foram degradados.⁶⁴

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Drzewicz e colaboradores⁶⁵ apresentaram em seu estudo um modelo de reação de degradação de ácidos naftênicos utilizando H₂O₂/UV, sendo o ácido usado como modelo foi o ciclohexanóico. Esta reação apresentou redução do ácido carboxílico e decaimento do radical peroxil, na reação também foi observada a cisão do anel ciclohexânico e formação de alguns ácidos alifáticos de cadeias curtas. O modelo foi proposto para tratamento de águas proveniente no processo de remoção do betume do óleo de areia, porém não foram otimizadas concentrações necessárias de peróxido *in situ* e eventuais impactos ao meio ambiente gerados pelos produtos de degradação.⁶⁵

3.4. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS.

A literatura apresenta algumas técnicas de extração e caracterização de ácidos naftênicos, porém, mesmo quando usadas em conjunto, nenhuma dessas técnicas consegue fazer a identificação de ácidos naftênicos isolados. A dificuldade de caracterização dos compostos se deve à complexidade da amostra em função da ampla variedade de compostos, grande número de isômeros e a falta de padrões. Em geral os ácidos naftênicos são caracterizados de acordo com a família Z e o número de átomos de carbono na molécula dos ácidos dentro de cada família.

3.4.1. Técnicas analíticas de extração de ácidos naftênicos

Os métodos de extração reportados para obter frações de ácidos carboxílicos variam entre métodos simples e os que envolvem múltiplas e complexas etapas de extração. Alguns métodos fazem uso de grandes quantidades de solvente e adsorvente, tornando o processo longo, trabalhoso e caro.⁷¹

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.⁷² A remoção de ácidos naftênicos do óleo de areia betuminosa, em Alberta,^{16,41,51,73,74} utiliza digestão com NaOH e água morna. Para extrair os ácidos naftênicos do óleo de areia as amostras são centrifugadas ou filtradas para remoção do material particulado, o sobrenadante é acidificado e extraído com DCM em água, na razão 1:2 (v/v). O extrato orgânico obtido é evaporado, reconstituído em água e submetido à ultracentrifugação,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

para separar moléculas de baixo peso molecular (AN) de moléculas de alto peso molecular (outros compostos).⁷⁵

A extração líquido-líquido (LLE do inglês – *liquid-liquid extraction*) é uma das técnicas mais utilizadas para extração de ácidos naftênicos em escala laboratorial. Nesta técnica geralmente a solução aquosa contendo ácidos naftênicos é acidificada até pH aproximadamente 2,0 e o precipitado com os ácidos é removido com DCM. Esse é um método de extração exaustiva registrado com frequência na literatura. A principal desvantagem da LLE é utilizar grandes volumes de solvente e a possibilidade da eficiência da extração ser comprometida pela formação de emulsões ou por co-extração de impureza como fenóis e carbazóis.^{5,16,48}

Entre os métodos cromatográficos preparativos em coluna cromatográfica aberta e ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC do inglês - *High Performance Liquid Chromatography*), o emprego da sílica como fase estacionária e solventes em ordem crescente de polaridade é amplamente divulgado para amostras de petróleo. Esta análise recebe o nome de SARA em função da ordem dos compostos eluídos no fracionamento (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos).⁷⁶⁻⁷⁸ Maiores recuperações de compostos ácidos são observadas quando se utiliza sílica impregnada com KOH ou modificada com grupos aminopropílicos e cianopropílicos.^{11,46,79-83}

Os trabalhos desenvolvidos por Bourgund e colaboradores^{81,82} empregaram a separação por cromatografia líquida preparativa em fase normal com colunas ciano para obtenção de frações ácidas de petróleo. O fracionamento realizado com coluna ciano semi-preparativa obteve uma melhor resolução na fração de ácidos carboxílicos saturados e a recuperação ficou em torno de 70% em peso. Estas frações foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia por permeação em gel, cujos resultados forneceram informações do tipo de grupo de compostos para as frações não polares, ácidos carboxílicos saturados, fenóis e ácidos polifuncionais.^{81,82}

A extração em fase sólida (SPE do inglês – *Solid Phase Extraction*) é um método reprodutivo que apresenta fase estacionária uniforme, utiliza pequenos volumes de solvente e é bastante utilizado para isolar ácidos naftênicos em amostras de petróleo.^{46,84-87} Jones e colaboradores⁷¹ extraíram ácidos naftênicos do petróleo empregando SPE e fase de amina quaternária, um trocador aniônico forte também denominado SAX, seguida de eluição com

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

hexano para extrair os hidrocarbonetos. Os compostos ácidos foram eluídos com a mistura éter dietílico:ácido fórmico (98:2 v/v). O ácido naftênico tetracíclico 5 β colânico (C₂₈) foi o que obteve maior recuperação (aproximadamente 90%). Para os ácidos de cadeia linear a recuperação variou entre os valores de 98% para o ácido C₁₄ e 37% para o C₃₀.⁷¹

3.4.2. Técnicas analíticas de caracterização de ácidos naftênicos

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês - *Fourier transform-infrared spectroscopy*) é uma das técnicas usadas para detecção de ácidos naftênicos. Essa análise fornece medidas de ressonância do grupo carbonila e mede absorvâncias de monômeros e dímeros associados ao grupo carbonílico do ácido carboxílico.^{41,48} Outra técnica empregada para análise de ácidos naftênicos é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H (NMR do inglês - *nuclear magnetic resonance*), esta fornece a percentagem de ácidos aromáticos, alifáticos ou alicíclicos. O uso de ¹³C NMR fornece espectros que comprovam a presença de grupos carboxílicos, metilenos/metil e aromáticos.^{48,84} A técnica de espectroscopia de massas (MS do inglês - *mass spectroscopy*) fornece informação estrutural e é utilizada com diferentes forma de ionização, entre essas a ionização química (CI do inglês - *chemical ionization*), ionização química a pressão atmosférica (APCI do inglês - *atmospheric pressure chemical ionization*),^{14,5} bombardeamento atômico rápido (FABMS do inglês - *fast atom bombardment mass spectroscopy*),⁸⁸ impacto de elétrons (EI do inglês- *electron impact*)³ e ionização por eletrospray (ESI do inglês - *electrospray ionization*).¹⁴ A MS é uma técnica bastante apropriada para auxiliar na caracterização de ácidos naftênicos e muitas pesquisas na área a utilizam,^{49,88-93} algumas vezes associada a métodos cromatográficos.^{8,64}

3.4.2.1. Cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa quadrupolar com ionização por impacto de elétrons (GC/qMS)

A cromatografia gasosa é uma técnica bastante consolidada e empregada na análise de moléculas voláteis e semi-voláteis. Quando associada à espectroscopia de massas (GC/qMS do inglês - *gas chromatography/mass spectroscopy*), além de fazer a separação de compostos presentes em uma amostra também gera espectros de massas que carregam consigo informações estruturais. Embora apresente algumas limitações para separação de amostras muito complexas,⁹⁴ a literatura apresenta vários trabalhos publicados na área de ácidos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

naftênicos utilizando a GC/qMS. Entretanto, anterior à análise cromatográfica, a amostra necessita de pré-concentração, isolamento dos ácidos e derivatização, uma vez que ácidos naftênicos apresentam-se em baixa concentração na amostra de petróleo e são compostos polares.^{13,41,48,49,51,95-98}

St. John e colaboradores³ utilizaram a GC/MS com impacto de elétrons para determinar abundância relativa de ácidos isômeros em um mistura técnica. Os ácidos naftênicos foram derivatizados com o agente silanizante capaz de produzir estruturas estáveis e de difícil fragmentação na etapa de ionização da molécula, facilitando a identificação dos ácidos.³

3.4.2.2. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada à espectroscopia de massa por tempo de voo (GC×GC/TOF-MS)

A cromatografia gasosa é uma técnica de referência e muito empregada na análise de compostos voláteis e semi-voláteis. Embora apresente bons resultados, nem sempre é eficiente na separação de compostos em amostras muito complexas.⁹⁹ A cromatografia multidimensional surgiu como alternativa para solucionar problemas de separação. Uma das técnicas cromatográficas bidimensionais é a GC-GC do tipo *heart-cut*. Nesta técnica pequenas frações da amostra separadas em uma coluna cromatográfica são encaminhadas para uma segunda coluna com fase estacionária de mecanismo de separação diferente do da primeira coluna cromatográfica (ortogonalidade). A essa diferença é atribuída a maior capacidade na separação.^{100,101}

Em 1991 Liu e Phillips introduziram novo conceito de cromatografia bidimensional, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC do inglês – *comprehensive two dimensional gas chromatography*). Esta técnica apresenta os mesmos princípios básicos de separação da 1D-GC, sendo que, a diferença está na presença de duas colunas cromatográficas em série, interfaceadas por um dispositivo chamado modulador.¹⁰² A primeira coluna que compõem esse conjunto, coluna da primeira dimensão (1D), apresenta dimensões similares as usadas na 1D-GC convencional, a coluna da segunda dimensão (2D), apresenta dimensões reduzidas, do tipo *fast-GC*.

Assim como na GC-GC *heart-cut*, na GC×GC as colunas cromatográficas utilizadas são ortogonais, podendo esse conjunto de coluna ser normal (apolar-polar) ou inverso (polar-

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

apolar). O mais usual é o sistema normal, onde a coluna ¹D separa os compostos pela volatilidade e a coluna ²D pela polaridade. A maior capacidade de separação atribuída a GC×GC, quando comparada a 1D-GC, deve-se, em parte, à ortogonalidade entre os mecanismos de separação (seletividade). A combinação do conjunto de colunas cromatográficas ortogonais, em muitas amostras, permite a observação, nos diagramas de cores, de efeito de estruturação por classe química.^{99,103}

O modulador tem como função coletar pequenas frações do efluente da coluna 1D, focalizar (comprimir em uma banda estreita) e reinjetar na coluna 2D. Para o sistema ser considerado abrangente é necessário que todo efluente eluído da coluna 1D chegue a coluna 2D.¹⁰⁴ O sistema de modulação é mais uma das configurações do sistema GC×GC responsável pelas vantagens que a técnica apresenta, já que o estreitamento de banda cromatográfica é responsável por incremento em sensibilidade proveniente da redução da largura do pico cromatográfico.^{103,105,106} Esta vantagem pode representar uma perspectiva bastante interessante na análise de traços para compostos que estão abaixo do limite de detecção da 1D-GC.

A Figura 2 exibe uma representação do processo de separação de três picos cromatográficos que co-eluem na coluna 1D.

O pico cromatográfico ao passar pelo modulador é dividido em vários segmentos e cada segmento destes corresponde a um período de modulação (PM), dando origem a um novo cromatograma. Sendo assim, o PM é igual ao intervalo de tempo entre duas injeções consecutivas na coluna 2D. O processo de separação na coluna 2D se dá na ordem de segundos e por isso é considerado isotérmico. Para transformar os cromatogramas obtidos na GC×GC em uma imagem bidimensional o primeiro passo é agrupar esses cromatogramas em colunas de mesma faixa de tempo de retenção, juntamente, são agrupados os sinais registrados para essa janela de tempo. Esse processo de transformação está representado nas etapas 2 e 3 da Figura 2 e é realizado em softwares específicos desenvolvidos por pesquisadores ou disponíveis comercialmente. A representação final desses gráficos pode ser apresentada de várias formas, sendo as mais usuais os diagramas de cores, diagramas de contorno e diagramas tridimensionais.^{107,108}

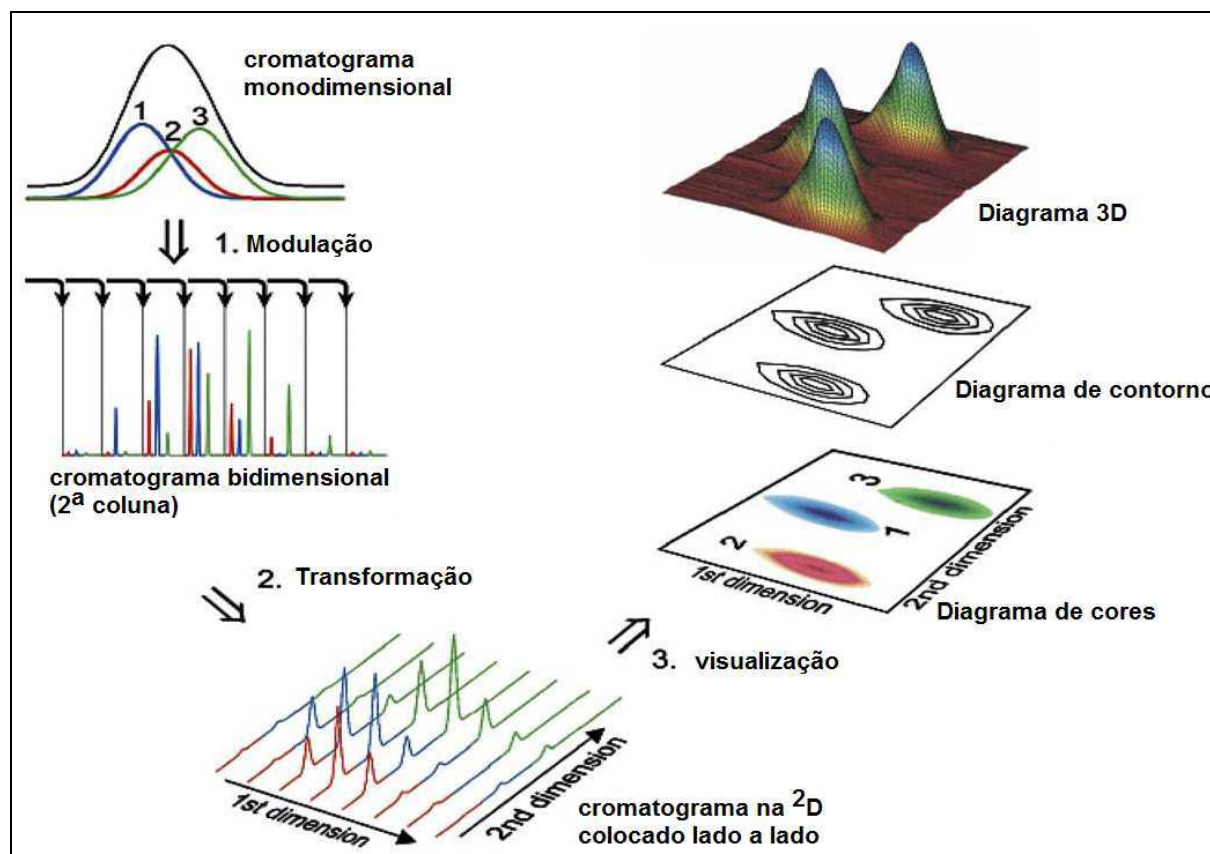


Figura 2. Geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC.

O ganho em seletividade, devido à ortogonalidade do conjunto de colunas cromatográficas, somado ao ganho de sensibilidade decorrente do estreitamento de pico cromatográfico no modulador, faz com que a GCxGC gere uma quantidade muito grande de informações e torna necessário o emprego de detectores com alta taxa de aquisição de dados. Entre os detectores mais usados estão: detector de ionização em chama (FID do inglês – *flame ionization detector*), detector de espectroscopia de massas por tempo de voo (TOF-MS do inglês - *time-of-flight mass spectroscopy*) e o espectrômetro de massas quadrupolo (qMS do inglês – *quadrupole mass spectrometer*) com escaneamento rápido (50 scans/segundo). O TOF-MS é um detector com alta taxa de aquisição de dados e grande sensibilidade, sendo considerado ideal para acoplar ao GCxGC.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Ainda são poucas as pesquisas que usam a GCxGC para estudo dos ácidos naftênicos, no entanto, os trabalhos disponíveis na literatura utilizam o TOF-MS acoplado ao sistema gasoso bidimensional.^{9,112} Entre os poucos artigos publicados está o de Hao e colaboradores⁹ que desenvolveram um trabalho para caracterização e reconhecimento de perfil padrão de ácidos naftênicos no óleo de areia utilizando a GCxGC/TOF-MS.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no Núcleo de GC×GC da UFRGS e maiores detalhamentos do processo e dos equipamentos podem ser encontrados em produções científicas recentes deste grupo.¹¹³⁻¹¹⁶

3.4.2.3. Espectroscopia de massa *tandem* com ionização por *electrospray* (ESI-MS/MS)

O desenvolvimento de aplicações de espectroscopia de massas tem se estendido para estudos com amostras ambientais, facilitando as medidas de distribuição de peso molecular médio, graus de alquilação ou ramificações. Tais informações podem ser utilizadas como aliadas para diferenciar petróleos de acordo com sua origem, baseado no perfil de ácidos naftênicos presente no óleo.¹¹⁷

Quando necessário o *screening* (varredura) de amostras, é bastante desejável que o processo seja simples, rápido e que proporcione resultados confiáveis. Técnicas MS com ionização branda como a CI, APCI e ESI, estão entre as técnicas espectroscópicas que satisfaz essa expectativa e vem sendo exploradas para estudos de ácidos naftênicos. Entre as vantagens de usar uma dessas técnicas para análises de ácidos naftênicos em amostras de petróleo destaca-se a eliminação de etapa prévia de derivatização, que, além de longas e laboriosas, podem ser responsáveis por perdas dos analitos.^{14,118}

Na ESI-MS (Figura 3) durante o processo de ionização pode ser gerado três tipos de íons: íons moleculares (M^+ e M^-), íons *pseudo*-moleculares (moléculas protonadas $[M+H]^+$ ou desprotonadas $[M-H]^-$) e moléculas de coordenação, ou ainda, denominadas adutos (cationizadas $[M+Na]^+$ ou anionizadas $[M+Cl]^-$). A quantidade de cada um desses íons formados vai depender de processos que ocorrem dentro do capilar de ionização.^{119,120}

A ionização (Figura 4) ocorre por aplicação de potencial elétrico no capilar metálico (kV), ocorrendo a migração de cargas para a interface capilar/solução, formando dupla camada elétrica e gerando gotas com superfícies carregadas. O gás de nebulização promove a evaporação do solvente e reduz o tamanho das gotas, concentrando as cargas eletrostáticas. A tensão superficial das gotas vai reduzindo até ocorrer o fenômeno de explosão coulômbica das mesmas, formando gotas menores, seguida de liberação dos íons. O resultado desse processo é a formação de um *spray* de partículas carregadas. A natureza dos íons gerados será influenciada por fatores como velocidade de fluxo da solução no capilar, magnitude da corrente de ionização *electrospray* e o potencial redox das espécies em solução.^{119, 120}

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A velocidade de fluxo está relacionada à organização da dupla camada elétrica na interface capilar/solução, esta organização é fundamental para a transferência de elétrons do capilar para a solução e a separação de cargas na superfície das gotas, que geram íons em fase gasosa. Menor fluxo implica em maior tempo de residência das espécies neutras na interface capilar/solução e pode provocar maior extensão das reações de oxidação do analito. No entanto, a ionização da grande maioria das substâncias orgânicas que apresentam potencial redox não muito baixo e/ou que não apresentam sistemas com alta densidade eletrônica, geralmente, ocorre através de reações ácido/base e/ou coordenação dos íons metálicos, principalmente Na^+ e K^+ . Portanto a maioria dos íons gerados por ESI-MS são moléculas provenientes de reações ácido/base (protonadas ou desprotonadas) ou coordenação com metais (cationizadas ou anionizadas).¹¹⁹

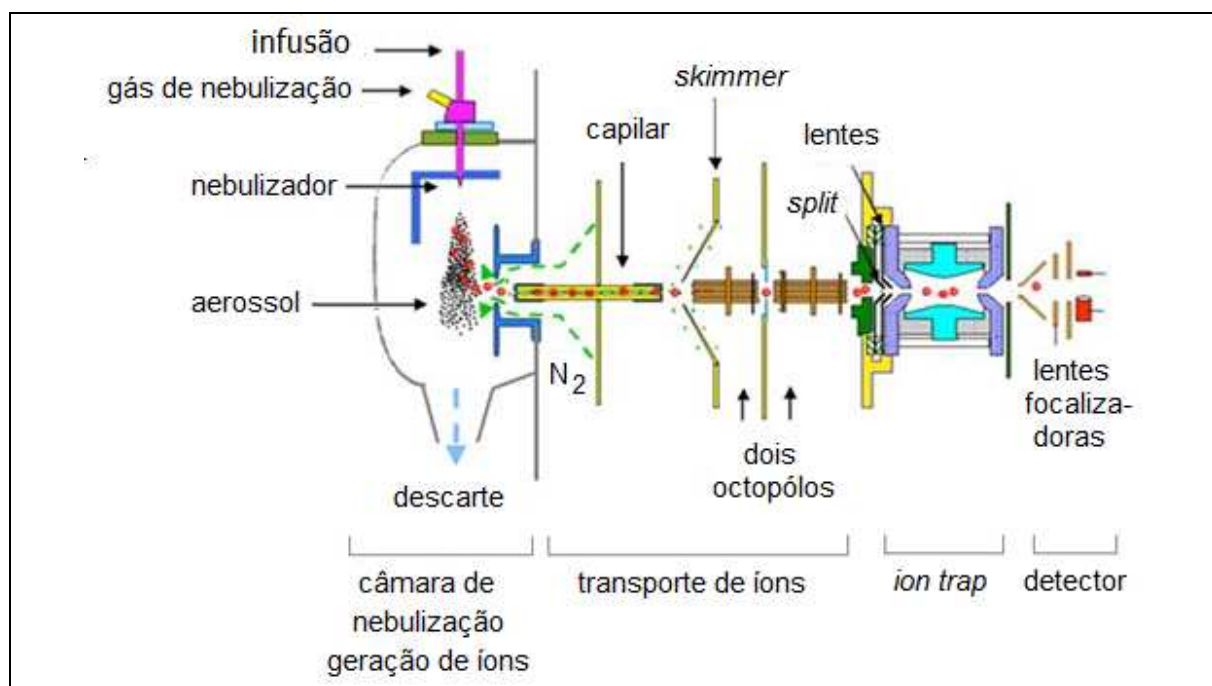


Figura 3. Esquema representativo de um sistema ESI-MS.¹²⁰

Embora protonação e desprotonação de uma substância ocorram simultaneamente dentro do capilar, a extensão das mesmas depende do tipo de substância e do solvente. Substâncias que apresentam grupamento básico como aminas, amidas e ésteres, normalmente são analisadas no modo positivo, devido à relativa facilidade com que as mesmas são protonadas. Por outro lado, substâncias contendo grupamentos ácidos, tais como ácidos carboxílicos e fenóis, são facilmente desprotonadas e, conseqüentemente, são analisadas no modo negativo.¹¹⁹

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

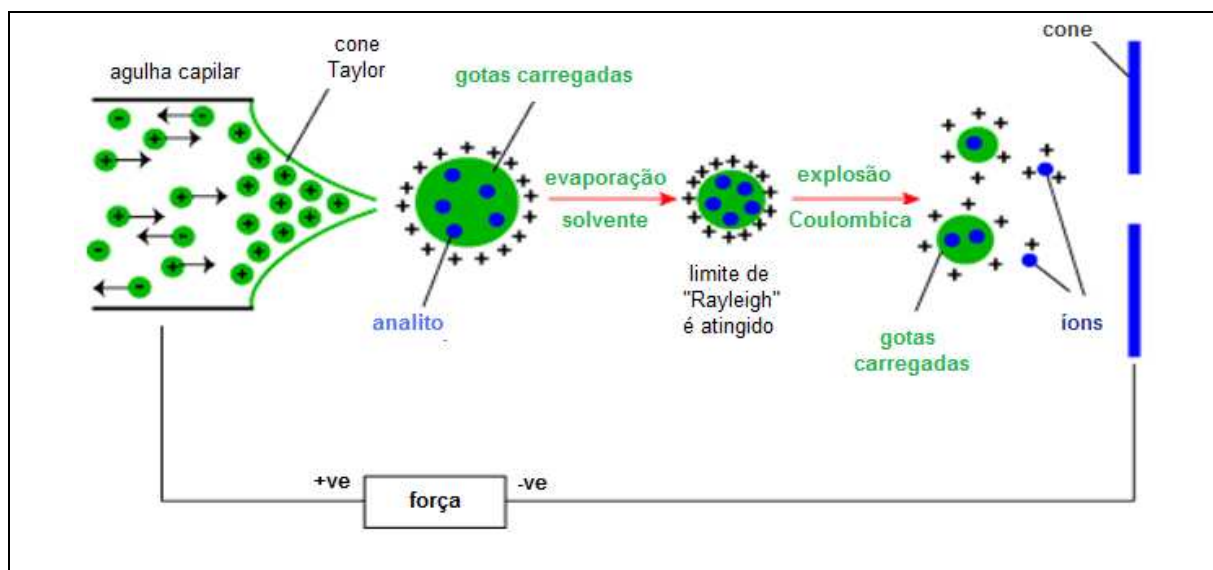


Figura 4. Mecanismo de formação de íons na técnica de ionização por “*electrospray*” (ESI).¹²⁰

Após a ionização, os íons formados são encaminhados para o analisador, que permite a determinação da estrutura da molécula e dos mecanismos de fragmentação. O analisador de aprisionamento de íons (*ion trap*) (Figura 5) é um dos mais usados e consiste em um quadrupolo tridimensional que “captura” todos os íons que são introduzidos em seu interior e os mantêm “aprisionados” até que uma determinada rádio frequência (RF) seja aplicada tornando os íons de certa razão m/z instáveis, sendo libertados da câmara.^{120,121}

Rudzinski e colaboradores utilizaram a ESI-MS/MS para caracterização de ácidos naftênicos de misturas técnicas e amostra de óleo bruto.¹⁶ Porter e Mayer demonstraram a utilidade da técnica para análise de frações resinosas polares de óleo cru.¹²²

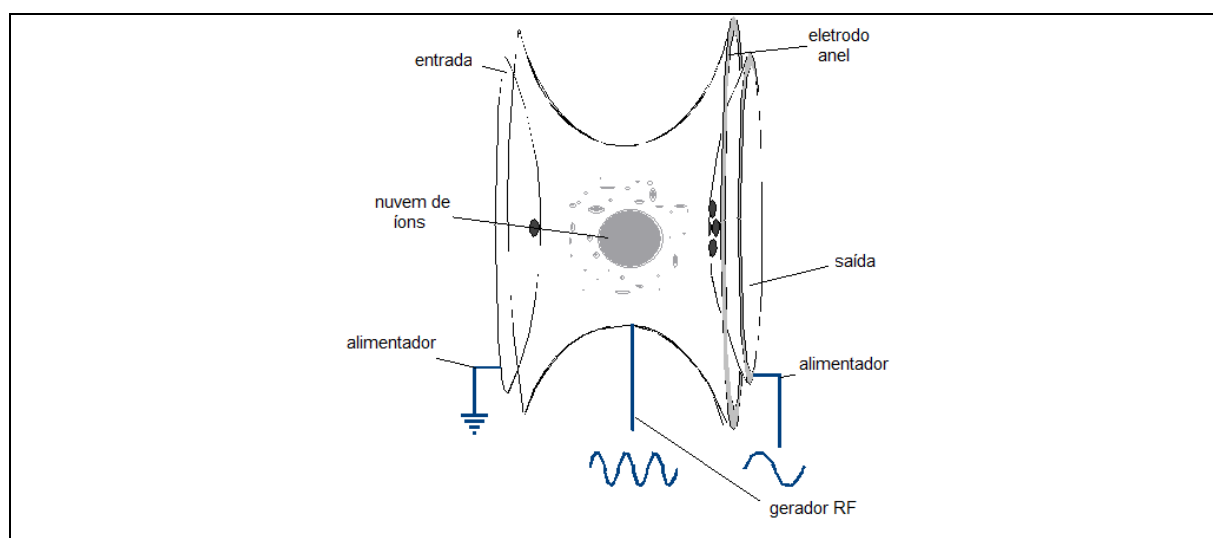


Figura 5. Analisador *ion trap*.¹²⁰

EXPERIMENTAL

4. EXPERIMENTAL

4.1. AMOSTRAS E REAGENTES

Neste trabalho foram estudadas 6 amostras de água proveniente da torre de destilação e 1 amostra de fração pesada de petróleo, obtidas por destilação. Todas as amostras foram cedidas pela Petrobras. Também foram estudadas duas misturas técnicas comerciais de ácidos naftênicos: mistura SA - Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) e mistura MN - Miracema-Nuodex (Liovac ®255, Campinas, São Paulo, Brasil).

O solvente utilizado no sistema MS/MS foi a acetonitrila (ACN) (grau HPLC, Tedia, Fairfield, EUA) contendo 2,0% do agente ionizantes hidróxido de amônio (Merck & Co., Inc., Darmstadt, Alemanha). Os gases utilizados H₂, N₂, e He com pureza superior a 99 %, foram adquiridos da LINDE GASES (Barueri, Brasil). O derivatizante MTBDSTFA [*N*-metil-*n*-(*terc*-butildimetilsilil) trifluoracetamida] foi adquirido da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA). Os demais solventes utilizados no desenvolvimento deste trabalho (diclorometano (DCM), clorofórmio, hexano, benzeno, acetona, tetrahidrofurano, éter etílico e metanol) além de reagentes (ácido clorídrico, ácido fórmico e sulfato de sódio anidro) e da sílica gel 60 (diâmetro de 0,063-0,200 mm) foram de grau p.a. (Merck & Co., Inc., Darmstadt, Alemanha).

Foi utilizada uma fase extratora fornecida pelo laboratório do ITP-UNIT (Instituto de Tecnologia e Pesquisa - Universidade Tiradentes – Aracajú – SE) para uso na extração seletiva de ácidos naftênicos e sintetizado no laboratório de Sólidos e Superfícies - UFRGS. Esta fase consiste de alumina funcionalizada com cloreto de 1,4-bis(3-trimetóxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano e foi codificada como Dab-Al₂O₃. A síntese dessa fase extratora é descrita por Borges¹²³ e o esquema de ancoragem do precursor sintetizado na superfície de alumina está apresentado na Figura 6.

EXPERIMENTAL

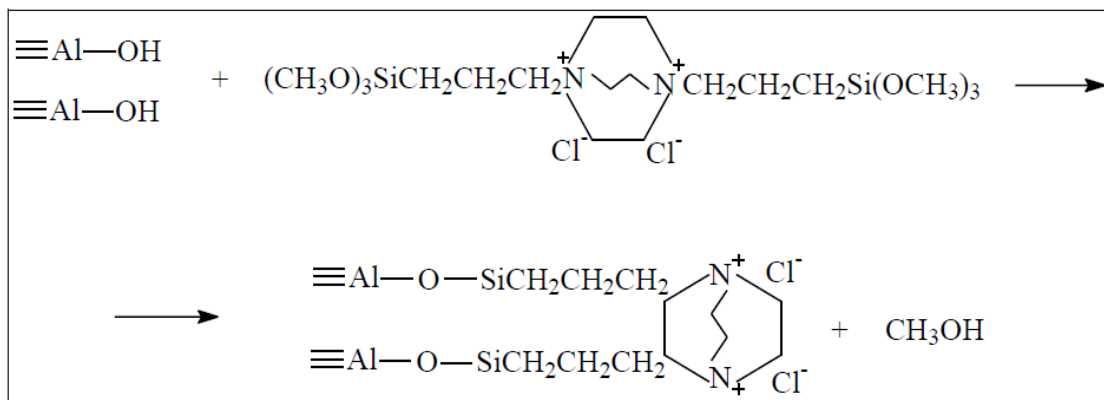


Figura 6. Esquema da reação de funcionalização da alumina com cloreto de 1,4- bis(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano.¹²³

4.2. PREPARO DE AMOSTRAS E MISTURAS TÉCNICAS

4.2.1. Preparo das misturas técnicas para análise por GC/qMS e GC×GC/TOF-MS

Uma alíquota de 20 μL de cada mistura técnica foi transferida para um frasco com capacidade de 1,5 mL e diluído com 50 μL de diclorometano (DCM). Aproximadamente 20 μL do derivatizante MTBDSTFA foram adicionados à amostra em câmara de nitrogênio (atmosfera inerte), construída no Instituto de Química. Para garantir a formação dos ésteres, os frascos fechados foram transferidos para banho de areia à temperatura de 60 °C por 15 min. A seguir os frascos foram abertos para eliminar vapores e excesso de agente derivatizante, e levados a volume de 1 mL com DCM.⁸⁵

Na Figura 7 é apresentada a reação de derivatização com MTBDSTFA de um ácido naftênico com dois anéis ($Z = -4$) e 11 átomos de carbono (a), o esquema de ionização no espectrômetro de massas (b), o processo de fragmentação (c) e o espectro de massas simplificado, proposto a partir da fragmentação (d). Os ésteres *t*-BDMS-derivados dos ácidos fragmentam-se conforme o esquema apresentado nesta Figura, o que facilita a sua identificação no cromatograma gerado.^{13,59}

A formação do pico base ocorre pela subtração de 57 unidades de massa atômica da molécula de ácido derivatizado, correspondentes ao radical *tert*-butil e resultando no íon $[\text{M}-\text{SiC}_2\text{H}_6]^+$ ou $[\text{M}-57]^+$, muito estável, representado pelo maior pico (pico-base – 100 %). Como este íon é formado pelo ácido original mais a fração do

EXPERIMENTAL

derivatizante que resta após a fragmentação $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ ligada ao oxigênio da carboxila com a perda de um hidrogênio, seu peso também pode ser considerado como o PM do ácido + 57. O valor da massa do pico base varia de acordo com o número de carbonos e o número **Z**, o que pode ser acompanhado através da Tabela I.

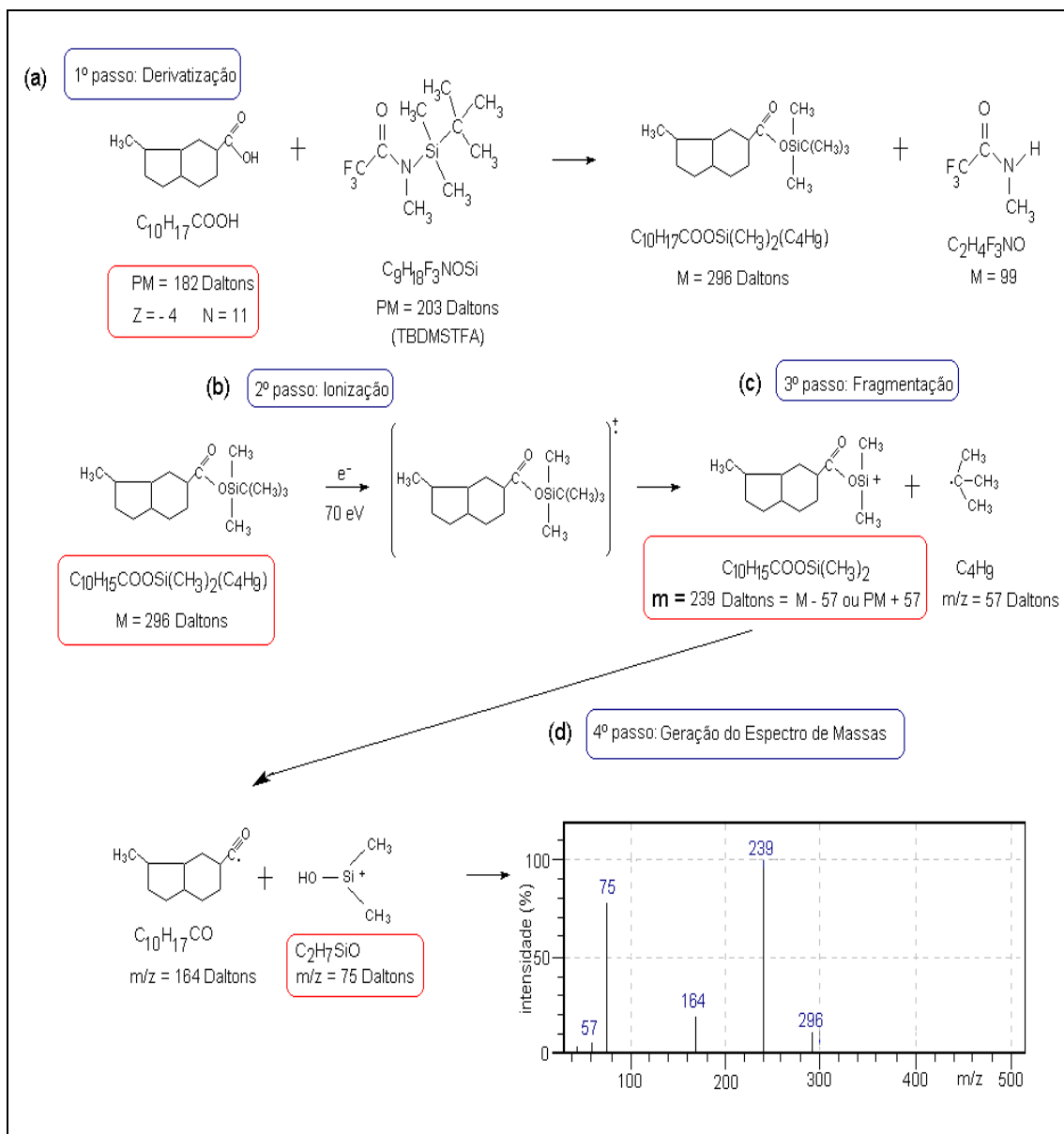


Figura 7. Esquema geral para a derivatização (a), ionização (b), fragmentação (c) do t-BDMS derivado do ácido metil ciclopentano ciclohexanóico (usado como exemplo), e proposta de espectro de massas para este composto (d).

EXPERIMENTAL

Tabela I. Picos bases esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA.¹³

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.

EXPERIMENTAL

4.2.2. Preparo de amostras de águas para análises em GC/qMS e GC×GC/TOF-MS

Em um béquer contendo amostras de água proveniente da torre de destilação foram realizadas medidas de pH (pHmetro modelo TPH-2 Testa) seguidas de correção de pH com ácido clorídrico (HCl) 37% (Merck) até pH aproximado de 2,5. Cada amostra acidificada foi extraída duas vezes com DCM e duas vezes com clorofórmio (CHCl₃). A extração foi feita em funil de separação com capacidade de 250 mL, utilizando 10 mL de solvente em cada extração. Solvente e amostra foram agitados por 2 min, seguidos de repouso por 5 min para separação das fases. O procedimento foi repetido para cada uma das alíquotas de solvente. Após extração, os extratos orgânicos foram combinados e secos com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), filtrado com papel filtro 40 (INLAB) para remoção do Na₂SO₄ e evaporados em capela utilizando banho de areia com temperatura de 50 °C. Após a evaporação, adicionou-se 50 µL de DCM e derivatizou-se conforme procedimento descrito no item 4.2.1.

4.2.3. Preparo das misturas técnicas e amostra de fração pesada de petróleo para análise por (-)-ESI-MS/MS

Foram pesadas 10 mg de cada uma das misturas técnicas (Sigma-Aldrich e Miracema-Nuodex) e da fração pesada de petróleo. A fração pesada de petróleo, identificada como P5, foi fornecida pela Petrobras apresentando a seguinte descrição técnica: faixa de destilação entre 325-350°C e índice de acidez de 6,80 mg KOH/g amostra. Cada frasco com mistura técnica e amostra foi levado a volume de 10 mL em balão volumétrico com solução de acetonitrila (ACN) contendo 2,0% de hidróxido de amônio.

4.2.4. Fracionamento em coluna aberta da amostra P5

Primeiramente a sílica foi lavada com DCM em ultra-som (UltraCleaner 1400, UNIQUE, Indaiatuba, Brasil) por 30 min à temperatura ambiente, seguida de filtração para remoção do solvente. Esse procedimento foi repetido 3 vezes. Após a última sonificação, a sílica foi levada a capela para evaporação do solvente residual e ativada em estufa a 120 °C por 4 horas. A sílica ativada foi armazenada em dessecador para uso posterior.

EXPERIMENTAL

Em uma coluna de vidro (1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura) foi adicionado 18 g da sílica gel previamente ativada e um volume de hexano suficiente para promover o correto empacotamento da mesma. O procedimento, designado como PLC-8 (cromatografia líquida preparativa com 8 frações, do inglês *preparative liquid chromatography*) usado baseou-se no trabalho desenvolvido por Lanças e Caramão.^{124,125} Em um béquer de 50 mL misturou-se 2,0 g de sílica gel com 300 mg da amostra P5 e 10 mL de hexano, adicionando-se esta mistura ao topo da coluna já empacotada. O béquer foi lavado algumas vezes com pequenas porções de solvente, perfazendo um volume total de 40 mL, obtendo assim a fração denominada F1. As próximas frações eluídas utilizaram os seguintes solventes: hexano, hexano/benzeno (11%), hexano/benzeno (32%), benzeno/acetona/diclorometano (3:4:3), acetona:tetrahidrofurano (2:8) e metanol, conforme Tabela II.

As frações obtidas foram evaporadas em capela, transferidas com DCM para frascos de 1,5 mL previamente etiquetados, pesados e posteriormente levados à secura em fluxo de nitrogênio. As frações secas foram deixadas 24 horas em dessecador e pesadas novamente, até peso constante, a seguir foram armazenadas em dessecador. A fração 6 deste procedimento (resinas) foi guardada em dessecador para posteriormente ser submetida à SPE para extração dos ácidos naftênicos.

Tabela II. Informações sobre a ordem e volume de eluição do fracionamento em coluna aberta usando sílica gel.¹²³

Fração	Solvente	Volume (mL)	Compostos eluídos
F1	Hexano	40	Saturados
F2	Hexano	27	Saturados e olefinas
F3	Hexano:Benzeno (11%)	36	Aromáticos
F4	Hexano:Benzeno (32%)	40	Aromáticos
F5	Hexano:Benzeno (32%)	70	Aromáticos
F6	Benzeno:Acetona:DCM (3:4:3)	85	Resinas
F7	Acetona:THF (2:8)	80	Asfaltenos
F8	Metanol	65	Asfaltóis

EXPERIMENTAL

4.2.5. Extração em fase sólida seletiva para ácidos naftênicos com fase Dab-Al₂O₃

A fase extratora fornecida pela UNIT/SE foi macerada a fim de aumentar área superficial e levada à estufa a 120 °C por 4 horas. Após este período, foi acondicionada em béquer e armazenada em dessecador para uso posterior. Foram preparados cartuchos extratores de SPE com 0,5 g de Dab-Al₂O₃.

As amostras usadas para extração por SPE foram: a amostra P5 e a fração F6 obtida do fracionamento desta amostra (item 4.2.4). Foi pesado aproximadamente 100 mg da amostra P5 e 22,0 mg da fração F6. Cada uma das amostras foi dissolvida em 10 mL de hexano. A extração ocorreu em um sistema de fluxo controlado (Figura 8). Usou-se 10 mL de hexano para condicionar a fase, antes da aplicação da amostra. Aplicou-se os 10 mL da amostra dissolvida em hexano e após a completa transferência para a coluna adicionaram-se mais 10 mL de hexano para arrastar os interferentes. Os ácidos naftênicos foram recolhidos com 30 mL de uma solução de ácido fórmico em éter etílico (10%).¹²³ Pode-se usar ainda mais 10 mL de metanol para retirar os compostos mais polares, não analisados neste trabalho.

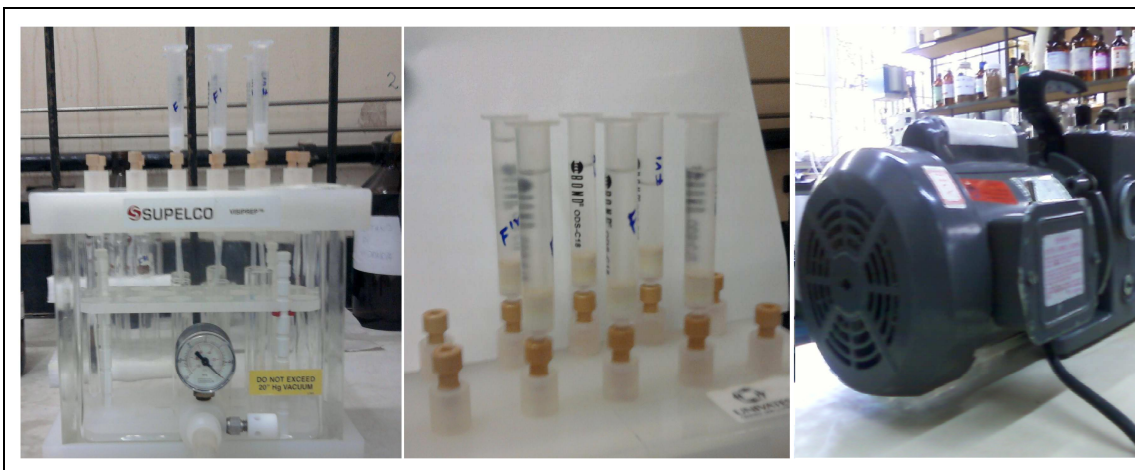


Figura 8. Extração em fase sólida com sistema de fluxo controlado (*manifold*).

As frações obtidas foram coletadas, evaporadas em capela, e levadas a secura com nitrogênio gasoso. Após foram transferidas com DCM para frascos de 1,5 mL, previamente tarados e posteriormente foram levadas à secura com nitrogênio gasoso, deixadas em dessecador por um dia e pesados até peso constante. Os extratos secos contendo ácidos naftênicos foram derivatizados e preparados conforme descrito no item

EXPERIMENTAL

4.2.1 para posterior análise em GC/qMS e GC×GC/TOF-MS ou preparados conforme descrito no item 4.2.3 para análise em ESI-MS/MS.

4.3. ANÁLISE INSTRUMENTAL

4.3.1. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas com analisador tipo quadrupolo (GC/qMS)

As amostras derivatizadas de misturas técnicas, fração pesada de petróleo P5 submetida à pré-fracionamento seguido de extração SPE e água proveniente da torre de destilação foram injetadas em um sistema GC/qMS Shimadzu (Kioto, Japan), model QP 2010-plus, com ionização por impacto eletrônico, cujas condições experimentais estão descritas abaixo:

- *Coluna*: DB-5 (metil siloxano com 5 % de grupos fenil substituído) (50 m de comprimento × 0.25 mm de diâmetro interno × 0.25 µm de espessura de fase estacionária) (J&W-Agilent - Folsom, CA, USA).
- *Programa de temperatura*: 40 °C (2 min) - 10 °Cmin⁻¹ - 140°C - 2 °Cmin⁻¹ - 240 °C - 10 °Cmin⁻¹ - 300 °C - (11 min)
- *Injeção (temperatura)*: split 1:50 (280 °C)
- *Gás de arraste (fluxo)*: Hélio (1 mLmin⁻¹) (White Martins, 99.999% pureza)
- *Temperaturas da interface e da fonte de íons*: 300 °C e 250 °C

A aquisição de dados foi realizada através do software GCMS-solution, version 2.5 (Shimadzu, Kioto, Japan). Foram usados os sistemas de varredura (SCAN) com (25 espectros por segundo) e também o modo SIM (monitoramento de íons selecionados, do inglês *selected ion monitoring*).

4.3.2. Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectroscopia de massa por tempo de voo (GC×GC/TOF-MS)

As amostras derivatizadas de misturas técnicas, fração pesada de petróleo P5 submetido à extração SPE e amostras de água proveniente da torre de destilação foram injetadas em GC×GC/TOF-MS. O sistema GC×GC/TOF-MS é composto de cromatógrafo GC 6890N (Agilent) modificado pela LECO Instrumentos Ltda e detector TOF-MS Pegasus 4D (LECO). As modificações consistem na instalação de um forno

EXPERIMENTAL

secundário e um modulador com 4 jatos de nitrogênio (Zoex Inc.). As injeções de amostras foram realizadas usando um sistema automático CombiPall (CTC Analytics). Os dados foram processados com o software ChromaTOF versão 3.32 e Microsoft Office Excel 2007. As condições cromatográficas e de espectrometria de massas, anteriormente otimizadas, estão apresentadas na Tabela III.

4.3.3. Análise por espectrometria de massas *tandem* com ionização eletrospray no modo negativo ((-)ESI-MS/MS)

As misturas técnicas (Sigma-Aldrich e Miracema-Nuodex), amostra de fração pesada de petróleo (conforme descrito no item 4.2.3) e fração pesada de petróleo submetida à pré-fracionamento seguida de extração SPE (conforme descrito nos itens 4.2.4 e 4.2.5) foram analisadas em MS/MS. As análises foram realizadas em um sistema MS/MS Bruker Esquire 600, equipado com espectrômetro de massa tipo *ion trap* com ionização por eletrospray (ESI) no modo negativo (Bruker, Bremen, Alemanha). O equipamento é controlado pelo software Bruker Daltonics esquire 6.1 version 3.4 e a infusão da mesma é realizada com o auxílio de uma bomba KDSscientific (Massachusetts, U.S.A). Os parâmetros analíticos usados nas análises foram: voltagem do capilar 4,0 kV, pressão do gás nitrogênio 60 psi, temperatura do capilar 365 °C, intervalo de varredura de espectros de 50 a 550 Daltons e fluxo de amostra de 240 $\mu\text{L h}^{-1}$.

Os íons pseudo-moleculares e seus fragmentos ionizados podem ser acompanhado através da Tabela IV. Os ácidos naftênicos ao serem ionizados fragmentam-se com perda de um hidrogênio, gerando o íon pseudo-molecular. O íon pseudo-molecular varia de acordo com o número de carbonos e o número Z. Esse íon pseudo-molecular ao ser submetido à nova ionização (MS^2), gera fragmentos ionizados em decorrência da perda dos fragmentos neutros 18 (H_2O), 28 (CO) e 44 (CO_2), conforme pode ser verificado na Figura 9.

EXPERIMENTAL

Tabela III. Condições experimentais para análise em GC×GC/TOF-MS.

Parâmetros	Misturas Técnicas	Amostras
Conjunto de colunas convencional apolar (1D) e polar (2D)	<i>Dimensões:</i> DB-5 (50 m x 0,25 mm x 0,25 μm) / DB-17ms (2,37 m x 0,18 mm x 0,18 μm)	
Temperatura forno 1D:	<i>Fase estacionária:</i> 1D: metil silicone com 5 % de grupos fenil e 2D 50 % metil, 50 % fenil silicone	
$T_{\text{inicial}} (t_{\text{inicial}}) - v_1 - T_1$	40 °C(2min)–10 °Cmin ⁻¹ –120 °C	40 °C(2min)–10 °Cmin ⁻¹ –120 °C–
$T_1 - v_2 - T_2 - v_3 - T_{\text{final}} (t_{\text{final}})$	120 °C–1 °Cmin ⁻¹ –230 °C–10 °Cmin ⁻¹ – 290°C(0min)	120 °C–3 °Cmin ⁻¹ –180 °C–10 °Cmin ⁻¹ –270 °C(10min)
ΔT entre os fornos (1D e 2D)	5 °C	30 °C
Gás de arraste (fluxo) (split)	Hélio (1 mLmin ⁻¹) (1:10)	
$T_{\text{injetor}} / T_{\text{transferline}} / T_{\text{offset}}$	280 °C / 250 °C / 20 °C	280 °C / 250 °C / 45 °C
PM / PQ / PF	12 s / 4,8 s / 1,2 s	5 s / 2,0 s / 0,5 s
faixa de m/z / FA / T_{fonte} / Energia	55-550 Daltons/ 100 Hz / 250 °C / 70 Volts	35-550 Daltons/ 100 Hz / 250 °C / 70 Volts

PM = período de modulação; PQ = pulso quente; PF = pulso frio; m/z = razão massa carga; FA = frequência de aquisição de espectros.

EXPERIMENTAL

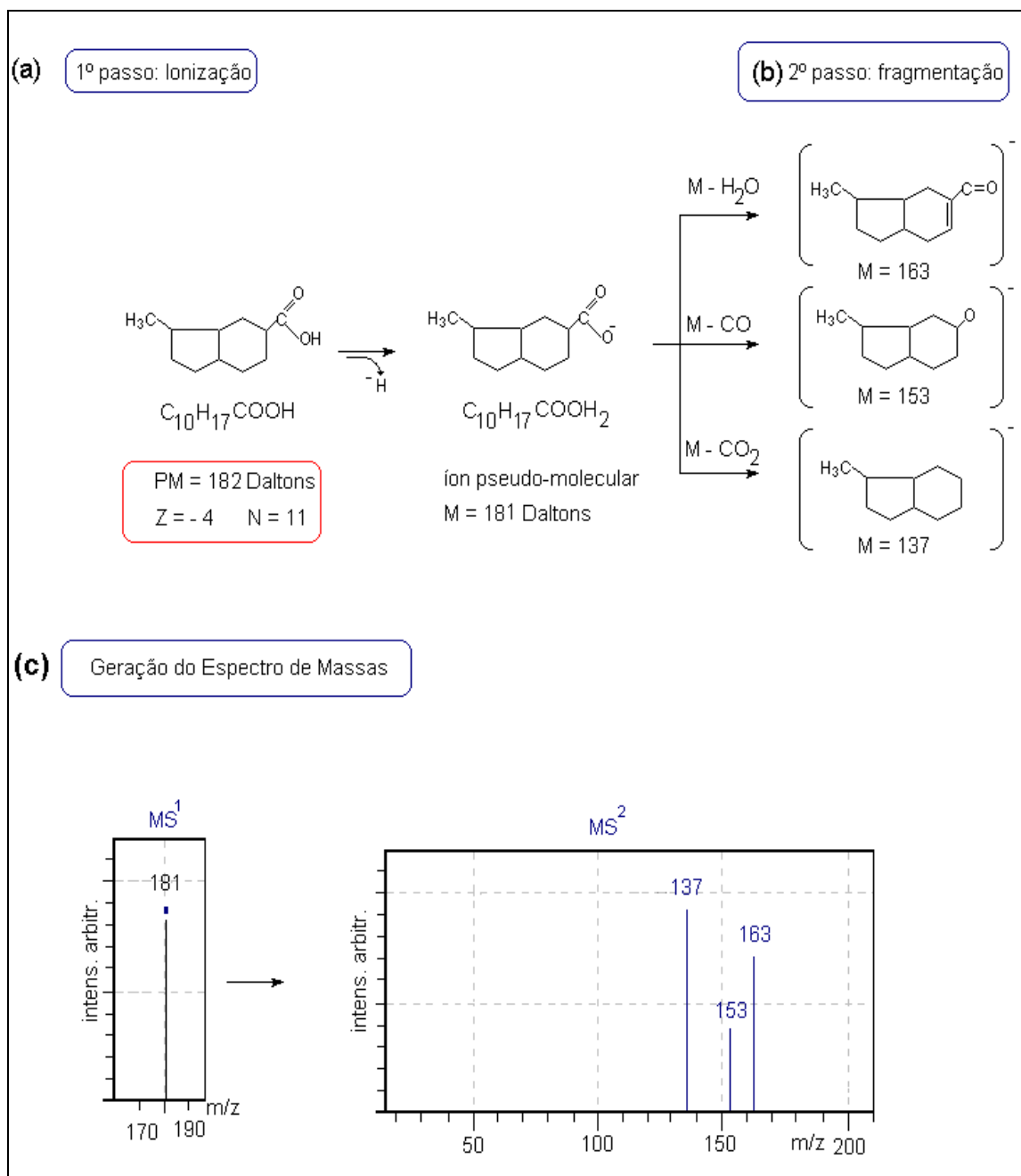


Figura 9. Esquema geral para a ionização (a), fragmentação (b) do ácido metil ciclopentano ciclohexanóico (usado como exemplo) no sistema MS/MS no modo negativo, e proposta de espectro de massas MS^2 para este composto (c).

EXPERIMENTAL

4.4. RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO

Um organograma com um resumo de todo o trabalho experimental desenvolvido nesta Tese está apresentado na Figura 10.

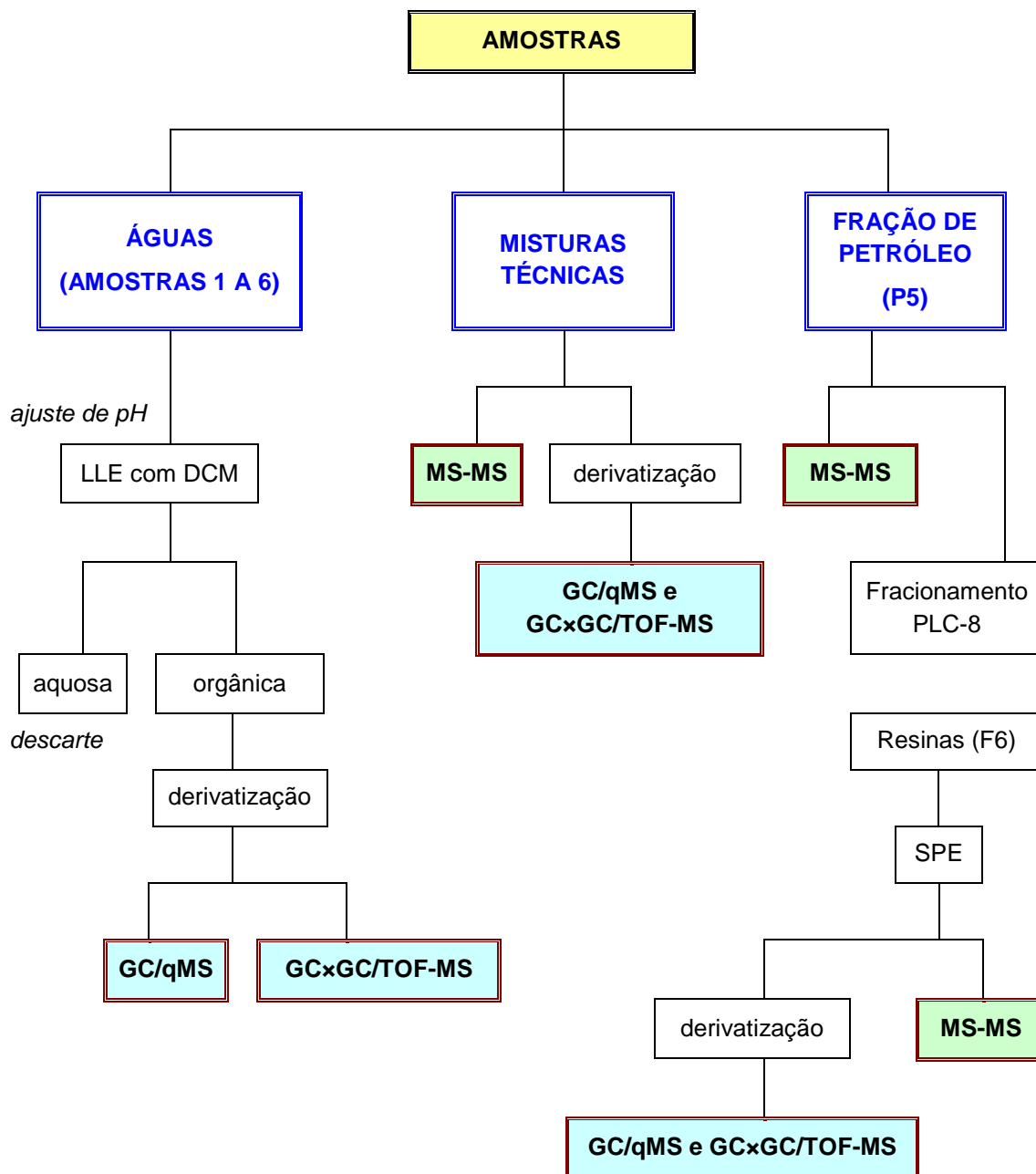


Figura 10. Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta Tese.

EXPERIMENTAL

Tabela IV. Íons pseudo-moleculares e fragmentos ionizados do íon pseudo-molecular decorrentes da perda dos fragmentos neutros 18, 28 e 44 esperados no espectro de massas para as séries homólogas de ácidos naftênicos analisados por ESI-MS/MS.⁵⁶

N°C	Z=0		Z=-2		Z=-4		Z=-6		Z=-8		Z=-10	
	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}	([M-H])*	Frag. MS ^{2**}
6	115	97, 87, 71										
7	129	111, 101, 85	127	109, 99, 83								
8	143	125, 115, 99	141	123, 113, 97								
9	157	139, 129, 113	155	137, 127, 111								
10	171	153, 143, 127	169	151, 141, 125	167	149, 139, 123						
11	185	167, 157, 141	183	165, 155, 139	181	163, 153, 137						
12	199	181, 171, 155	197	179, 169, 153	195	177, 167, 151	193	175, 165, 149				
13	213	195, 185, 169	211	193, 183, 167	209	191, 181, 165	207	189, 179, 163				
14	227	209, 199, 183	225	207, 197, 181	223	205, 195, 179	221	203, 193, 177	219	201, 191, 175		
15	241	223, 213, 197	239	221, 211, 195	237	219, 209, 193	235	217, 207, 191	233	215, 205, 189		
16	255	237, 227, 211	253	235, 225, 209	251	233, 223, 207	249	231, 221, 205	247	229, 219, 203	245	227, 217, 201
17	269	251, 241, 225	267	249, 239, 223	265	247, 237, 221	263	245, 235, 219	261	243, 233, 217	259	241, 231, 215
18	283	265, 255, 239	281	263, 253, 237	279	261, 251, 235	277	259, 249, 233	275	257, 247, 231	273	255, 245, 229
19	297	279, 269, 253	295	277, 267, 251	293	275, 265, 249	291	273, 263, 247	289	271, 261, 245	287	269, 259, 243
20	311	293, 283, 267	309	291, 281, 265	307	289, 279, 263	305	287, 277, 261	303	285, 275, 259	301	283, 273, 257
21	325	307, 297, 281	323	305, 295, 279	321	303, 293, 277	319	301, 291, 275	317	299, 289, 273	315	297, 287, 271
22	339	321, 311, 295	337	319, 309, 293	335	317, 307, 291	333	315, 305, 289	331	313, 303, 287	329	311, 301, 285
23	353	335, 325, 309	351	333, 323, 307	349	331, 321, 305	347	329, 319, 303	345	327, 317, 301	343	325, 315, 299
24	367	349, 339, 323	365	347, 337, 321	363	345, 335, 319	361	343, 333, 317	359	341, 331, 315	357	339, 329, 313
25	381	363, 353, 337	379	361, 351, 335	377	359, 349, 333	375	357, 347, 331	373	355, 345, 329	371	353, 343, 327
26	395	377, 367, 351	393	375, 365, 349	391	373, 363, 347	389	371, 361, 345	387	369, 359, 343	385	367, 357, 341
27	409	391, 381, 365	407	389, 379, 363	405	387, 377, 361	403	385, 375, 359	401	383, 373, 357	399	381, 371, 355

EXPERIMENTAL

Cont.

N°C	Z=0		Z=-2		Z=-4		Z=-6		Z=-8		Z=-10	
	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}	$([M-H])^*$	Frag. MS ^{2**}
29	437	419, 409, 393	435	417, 407, 391	433	415, 405, 389	431	413, 403, 387	429	411, 401, 385	427	409, 399, 383
30	451	433, 423, 407	449	431, 421, 405	447	429, 419, 403	445	427, 417, 401	443	425, 415, 399	441	423, 413, 397
31	465	447, 437, 421	463	445, 435, 419	461	443, 433, 417	459	441, 431, 415	457	439, 429, 413	455	437, 427, 411
32	479	461, 451, 435	477	459, 449, 433	475	457, 447, 431	473	455, 445, 429	471	453, 443, 427	469	451, 441, 425
33	493	475, 465, 449	491	473, 463, 447	489	471, 461, 445	487	469, 459, 443	485	467, 457, 441	483	465, 455, 439
34	507	489, 479, 463	505	487, 477, 461	503	485, 475, 459	501	483, 473, 457	499	481, 471, 455	497	479, 469, 453
35	521	503, 493, 477	519	501, 491, 475	517	499, 489, 473	515	497, 487, 471	513	495, 485, 469	511	493, 483, 467
36	535	517, 507, 491	533	515, 505, 489	531	513, 503, 487	529	511, 501, 485	527	509, 499, 483	525	507, 497, 481
37	549	531, 521, 505	547	529, 519, 503	545	527, 517, 501	543	525, 515, 499	541	523, 513, 497	539	521, 511, 495
38	563	545, 535, 519	561	543, 533, 517	559	541, 531, 515	557	539, 529, 513	555	537, 527, 511	553	535, 525, 509
39	577	559, 549, 533	575	557, 547, 531	573	555, 545, 529	571	553, 543, 527	569	551, 541, 525	567	549, 539, 523
40	591	573, 563, 547	589	571, 561, 545	587	569, 559, 543	585	567, 557, 541	583	565, 555, 539	581	563, 553, 537

* $([M-H])^-$: m/z do íon pseudo-molecular, **Frag. MS²: m/z da fragmentação do íon pseudo-molecular devido a perda de fragmentos neutros 18, 28 e 44, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram divididos em quatro partes para facilitar a compreensão. Parte 1: estudos de duas misturas técnicas de ácidos naftênicos; Parte 2: estudo das amostras aquosas; Parte 3: estudo da fração de petróleo (P5) e Parte 4: comparação entre os métodos de análise usados para as diferentes amostras.

5.1. ANÁLISE DAS MISTURAS TÉCNICAS

5.1.1. Análise dos Ácidos Naftênicos por GC/qMS

5.1.1.1. Análise no modo de varredura de espectro (SCAN)

A Figura 11 apresenta cromatogramas do íon total (TIC do inglês - *total ion chromatogram*) gerados a partir da análise GC/qMS no modo SCAN para os ácidos naftênicos presentes nas misturas técnicas analisadas (SA = Sigma-Aldrich e MN = Miracema-Nuodex).

A análise da mistura técnica SA no modo SCAN permitiu a identificação de ácidos naftênicos alifáticos e monocíclicos, famílias Z= 0 e -2, respectivamente. Nessa mistura técnica foi detectada a presença de 55 picos cromatográficos correspondentes a ácidos naftênicos, sendo estes 46 ácidos alifáticos, distribuídos em compostos contendo de 6 a 19 átomos de carbono, e 9 ácidos monocíclicos com estruturas contendo de 10 e 14 átomos de carbonos. Os ácidos alifáticos são majoritários nesta amostra e representam 93,22 % dos ácidos detectados, sendo os mais representativos aqueles que apresentam estruturas contendo 10 átomos de carbono e que representam 34,65% dos ácidos naftênicos detectados.

A análise da mistura técnica MN no modo SCAN em GC/qMS apresentou UCM (mistura complexa não resolvida, do inglês - *unresolved complex mixture*), fenômeno este observado com frequência em amostras de petróleo analisada por cromatografia gasosa e representado por uma elevação da linha de base e falta de resolução entre os picos nesta região do cromatograma.¹²⁶ Apesar da ocorrência de UCM, devido à grande quantidade de isômeros e co-eluições, foi possível determinar a composição baseada nos espectros de massa, para cada um dos tempos de retenção apresentado na tabela de picos deste cromatograma. Os

RESULTADOS E DISCUSSÕES

espectros de massa observados apresentaram um perfil típico de ácidos naftênicos, sendo alguns exemplos desses espectros apresentados na Figura 12.

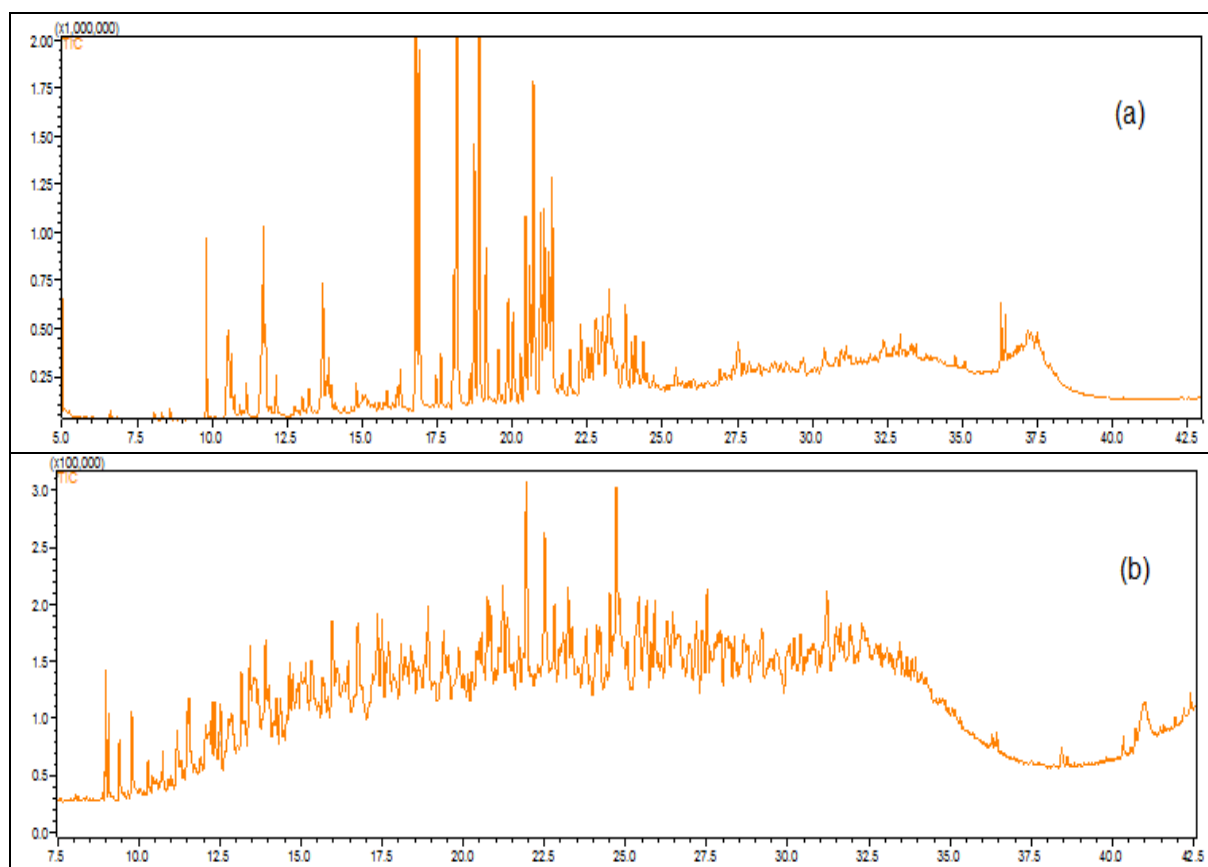


Figura 11. Cromatogramas das misturas técnicas derivatizadas e analisadas no modo SCAN por GC/qMS. (a) SA e (b) MN. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da parte Experimental.

A análise dos espectros de massas da mistura técnica MN derivatizada com MTBSTFA detectou ácidos naftênicos com estruturas moleculares contendo de 8 a 18 átomos de carbono. Para essa amostra foram detectados 104 picos cromatográficos de ácidos naftênicos, estando estes distribuídos da seguinte forma: 22 ácidos alifáticos, 60 ácidos monocíclicos e 22 ácidos bicíclicos, representando 15,63%, 63,95% e 20,42 % dos ácidos naftênicos, respectivamente. Os ácidos naftênicos majoritários na amostra foram os monocíclicos contendo em suas estruturas de 9 a 12 átomos de carbono. Informações mais detalhadas sobre a composição das duas misturas técnicas aqui estudadas podem ser visualizadas na Tabela V e Figura 13. A Figura 13(a) apresenta o gráfico de barras para a distribuição dos ácidos naftênicos na mistura SA e a Figura 13(b), na mistura MN.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

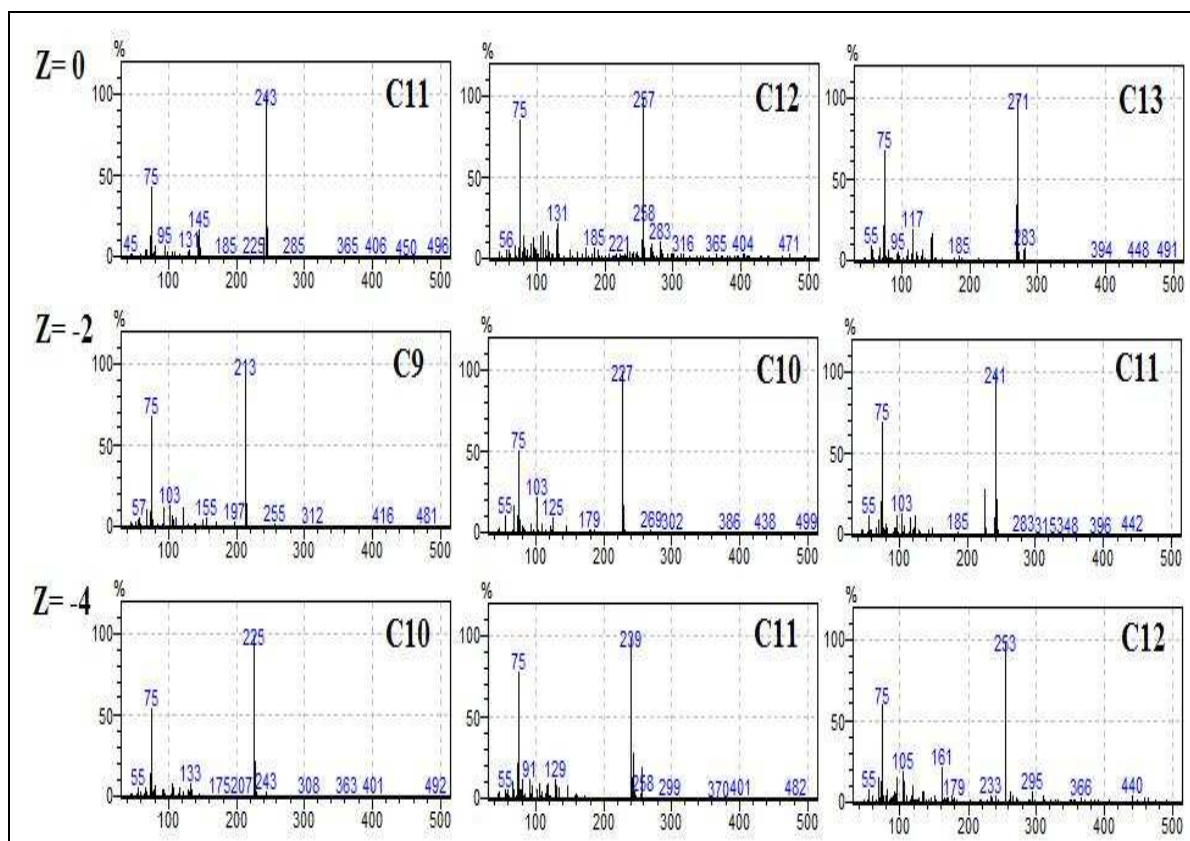


Figura 12. Espectros de massas de alguns ácidos naftênicos presentes na mistura técnica MN, derivatizada e analisada por GC/qMS no modo SCAN.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela V. Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas misturas técnicas SA e MN analisadas por GC/qMS no modo SCAN.

	SA		MN		
	Z = 0	Z = -2	Z = 0	Z = -2	Z = -4
C6	0,09 (1)*				
C8	9,38(3)		0,34 (1)	5,36 (4)	
C9	25,03 (8)		2,86 (3)	16,00 (15)	
C10	34,65 (14)	2,61 (5)	3,71 (4)	22,24 (18)	2,40 (3)
C11	12,76 (8)	1,79 (2)	2,28 (2)	10,69 (9)	7,95 (6)
C12	2,71 (3)	1,02 (1)	3,04 (3)	8,25 (10)	8,52 (10)
C13			1,26 (2)	1,06 (2)	1,55 (3)
C14	7,20 (6)	1,36 (1)	1,64 (4)	0,27 (1)	
C15			0,45 (1)		
C16	0,56 (1)		0,03 (1)		
C18	0,04 (1)		0,02 (1)	0,08 (1)	
C19	0,80 (1)				
Total Parcial	93,22 (46)	6,78 (9)	15,63 (22)	63,95 (60)	20,42 (22)
Total	100,00 (55)		100,00 (104)		

* área (nº de picos detectados)

Gruber⁸⁵ em sua dissertação apresentou uma caracterização para a mistura técnica MN, usando GC/qMS no modo SCAN. Verificou a ocorrência de UCM e detectou a presença de ácidos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos, sendo os monocíclicos os compostos majoritários da amostra, representando 76,99% dos compostos ácidos presentes nesta mistura. Os ácidos naftênicos mais abundantes na amostra foram aqueles que apresentaram entre 9 e 12 átomos de carbono. Os resultados obtidos por Gruber sustentam os encontrados neste trabalho.⁸⁵

RESULTADOS E DISCUSSÕES

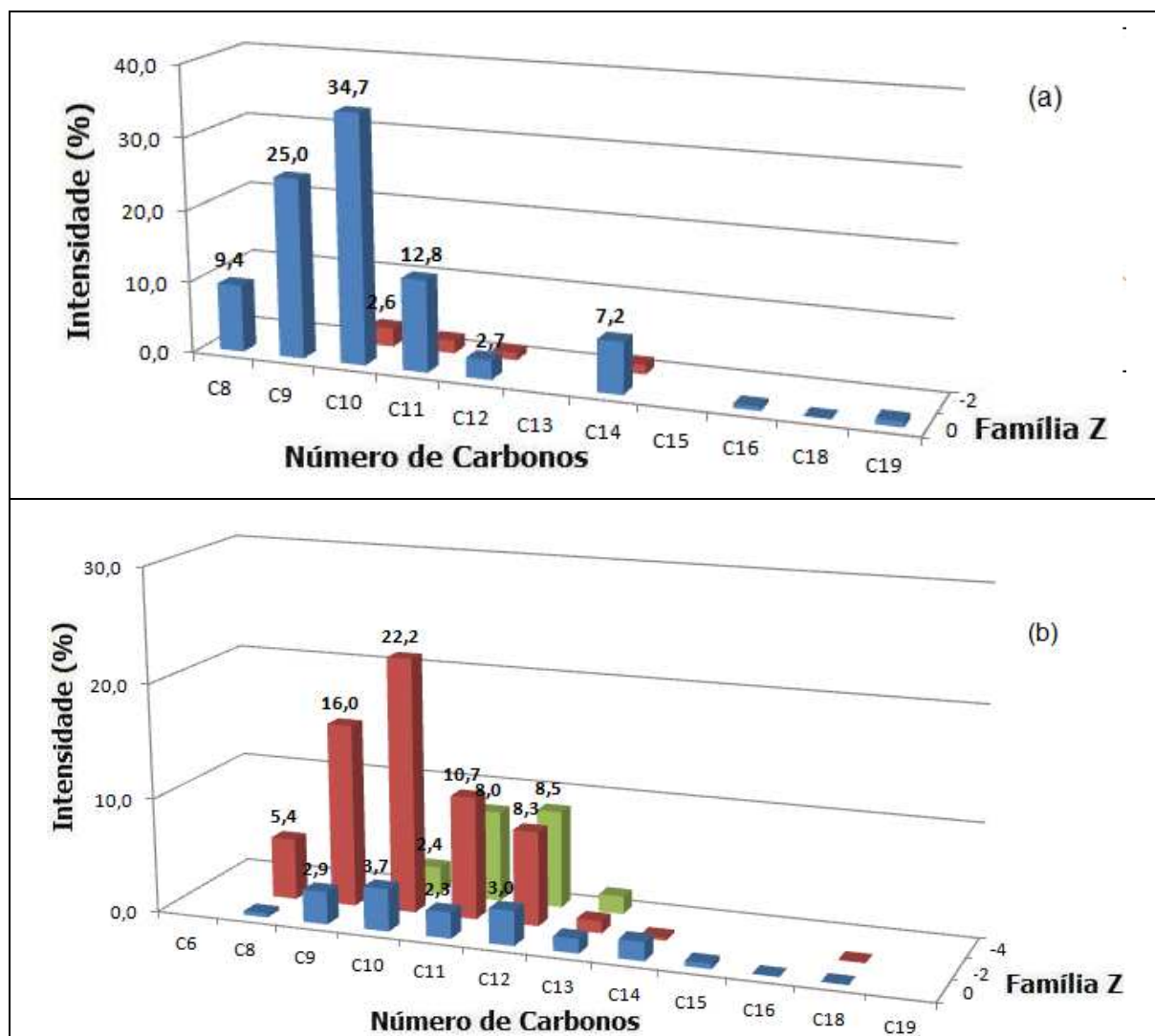


Figura 13. Distribuição de ácidos naftênicos presentes nas misturas técnicas derivatizadas e analisada por GC/qMS. (a) SA e (b) MN. *Obs: Distribuição baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam o percentual em área de cada íon detectado na mistura.*

5.1.1.2. Análise no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM)

A Tabela VI apresenta um resumo da distribuição dos picos cromatográficos nas misturas técnicas analisadas no modo SIM. A distribuição é apresentada de acordo com a família Z e tamanho da cadeia carbônica.

Os cromatogramas obtidos pelo monitoramento de íons selecionados (SIM), gerados para as duas misturas técnicas podem ser visualizados nas Figuras 14 a 19. As análises foram realizadas usando os 2 íons majoritários e característicos da fragmentação de ácidos naftênicos derivatizados, íon 75 e íon M-57, conforme descrito na Figura 7 do item 4.2.1 da parte experimental. Todos os picos cromatográficos marcados com um asterisco (*) acusam a

RESULTADOS E DISCUSSÕES

presença de íons 75 com mesmo tempo de retenção do íon M-57 em questão. Detalhes dessa fragmentação e valores dos íons M-57 para cada família Z são apresentados na Figura 7 e Tabela I da parte experimental deste trabalho (item 4.2.1).

Tabela VI. Picos cromatográficos para os íons M-57 detectados em mesmo tempo de retenção do íon 75 nas misturas técnicas SA e MN, analisadas por GC/qMS no modo SIM.

M-57	Z	n° C	Número de Picos		
			SA	MN	
173	0	6	1		
187		7	3		
201		8	5	8	
215		9	9	11	
229		10	11	13	
243		11	12	7	
257		12	2	1	
271		13	3	5	
285		14	2	5	
299		15		1	
313		16	1	1	
Z= 0			49	52	
185		-2	7		4
199			8		14
213			9	6	18
227			10	7	19
241	11		2	16	
255	12			9	
269	13			1	
283	14			1	
Z= -2			15	82	
211	-4		9	5	3
225		10	1	6	
239		11		7	
253		12		7	
267		13		2	
Z= -4			6	25	
Total =			70	159	

As Figuras 14 a 16 apresentam os cromatogramas no modo SIM para a mistura técnica SA. Os íons M-57 de ácidos naftênicos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos (Z= 0, -2 e -4) foram separados em três janelas de tempo, Figuras 14-16(a), (b) e (c), facilitando a análise dos resultados. A mesma avaliação do perfil cromatográfico, no modo SIM, realizada na mistura técnica SA foi aplicada na mistura técnica MN. Os cromatogramas no modo SIM podem ser

RESULTADOS E DISCUSSÕES

visualizados nas Figuras 17(a), (b) e (c) para os ácidos alifáticos, 18(a), (b), (c) e (d) para os ácidos monocíclicos e Figura 19(a) (b) e (c) para os ácidos bicíclicos.

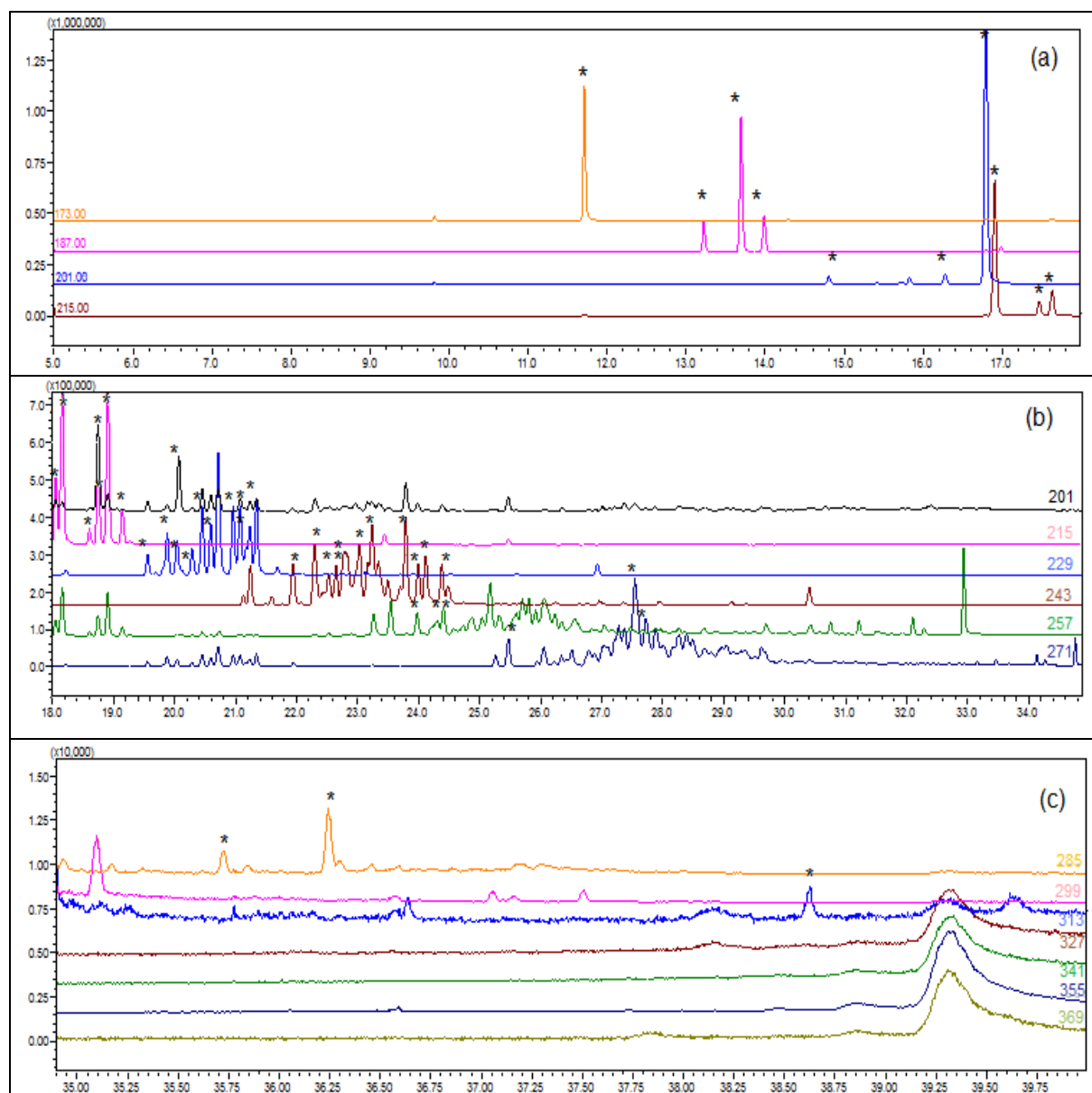


Figura 14. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 à 18 minutos (b) de 18 a 34,8 minutos (c) de 34,8 a 40 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

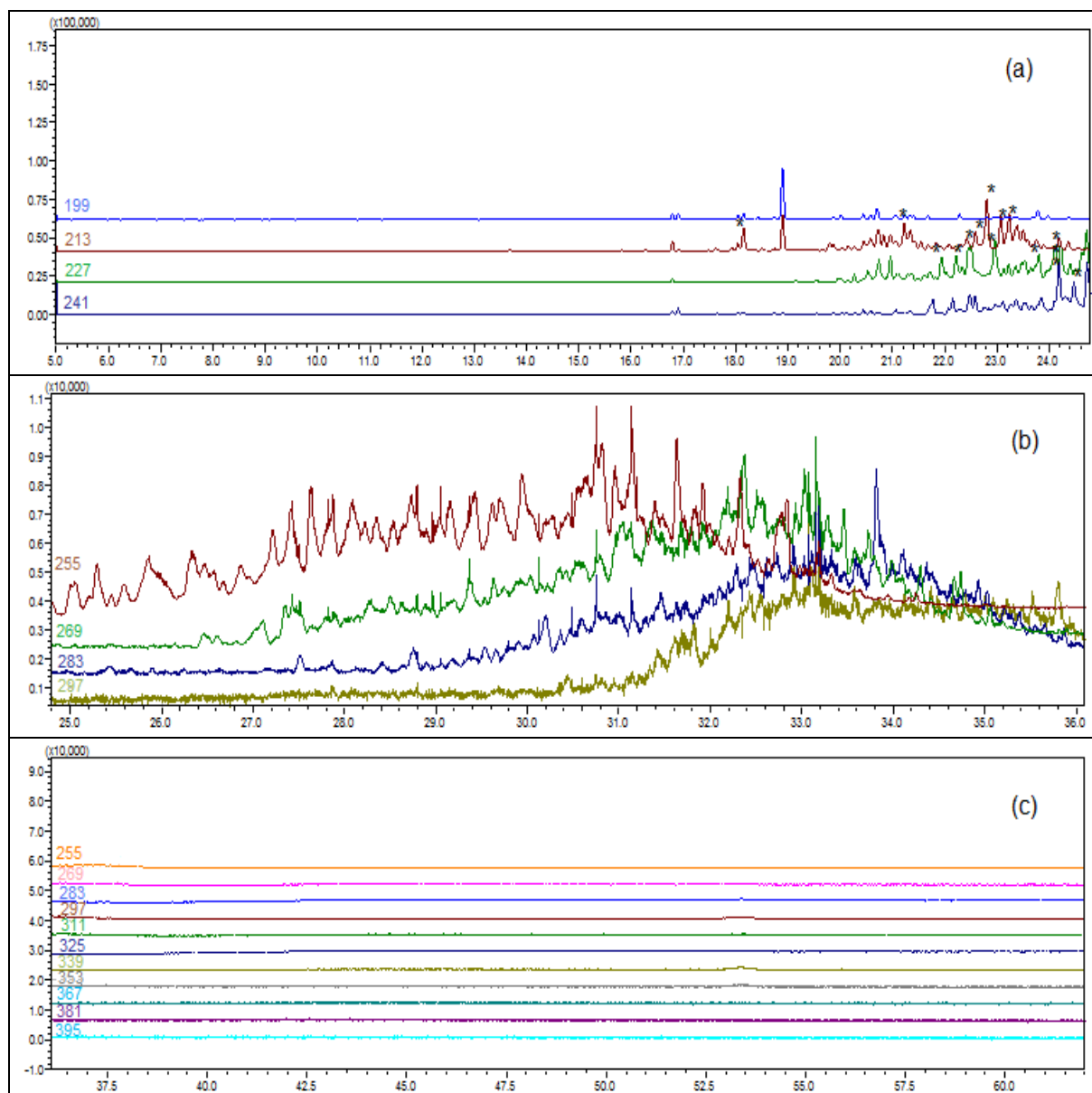


Figura 15. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 24,8 minutos (b) de 24,8 a 36,0 minutos (c) de 36,0 a 60 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

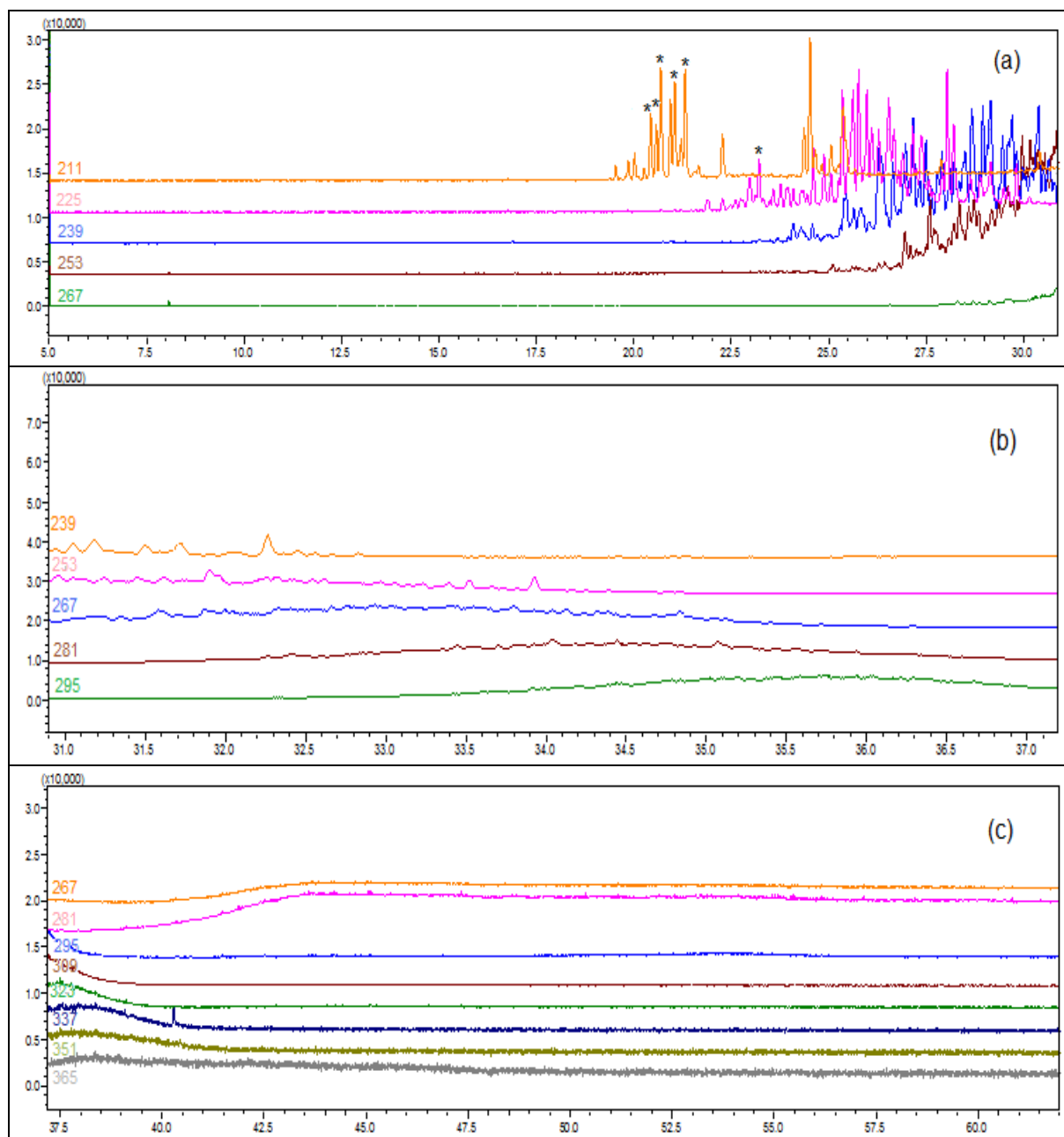


Figura 16. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes na mistura técnica SA com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 30,6 minutos (b) de 30,6 a 37,2 minutos (c) de 37,2 a 65 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

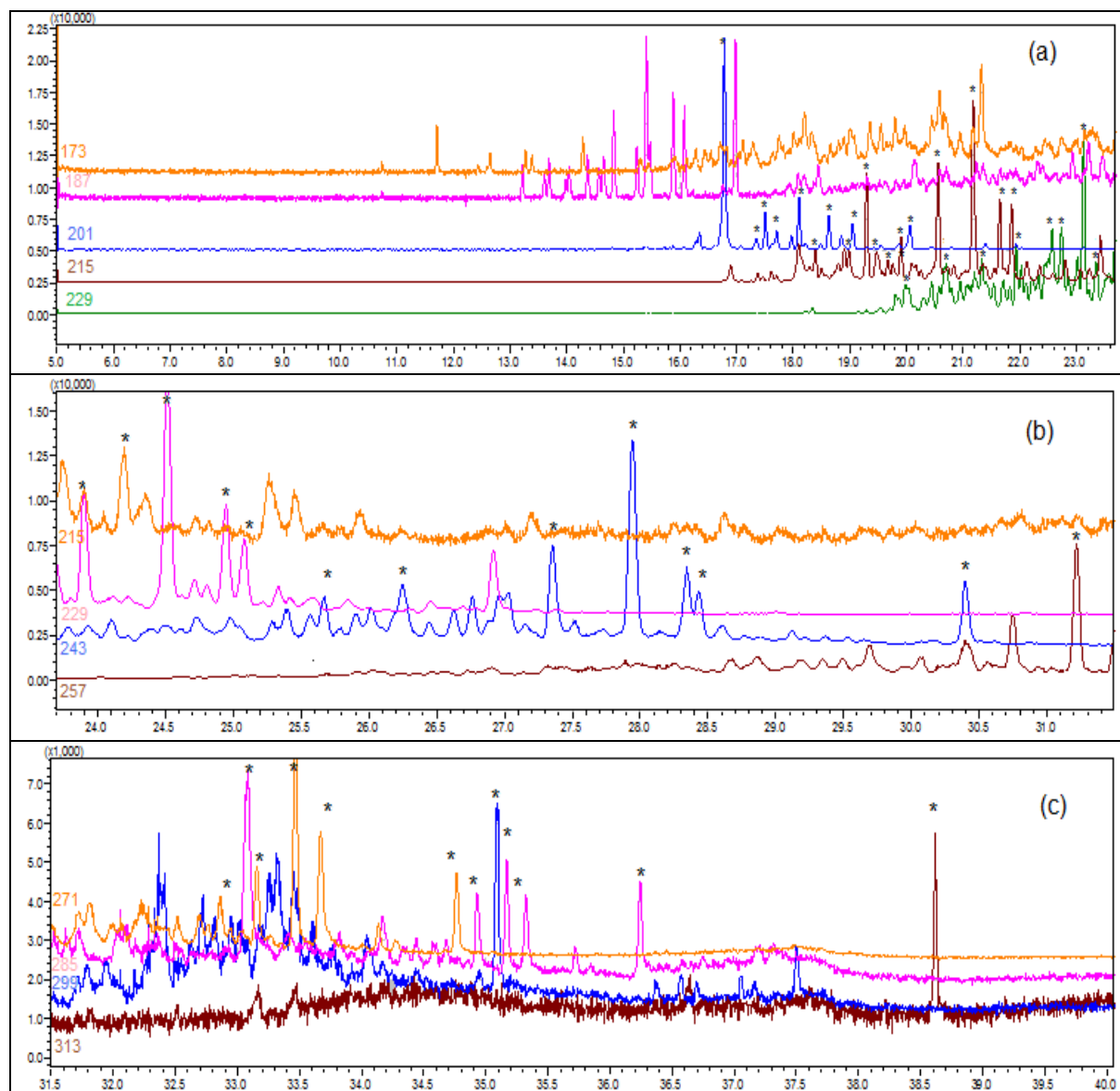


Figura 17. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 23,5 minutos (b) de 23,5 a 31,5 minutos (c) de 31,5 a 40 minutos. *Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.* (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

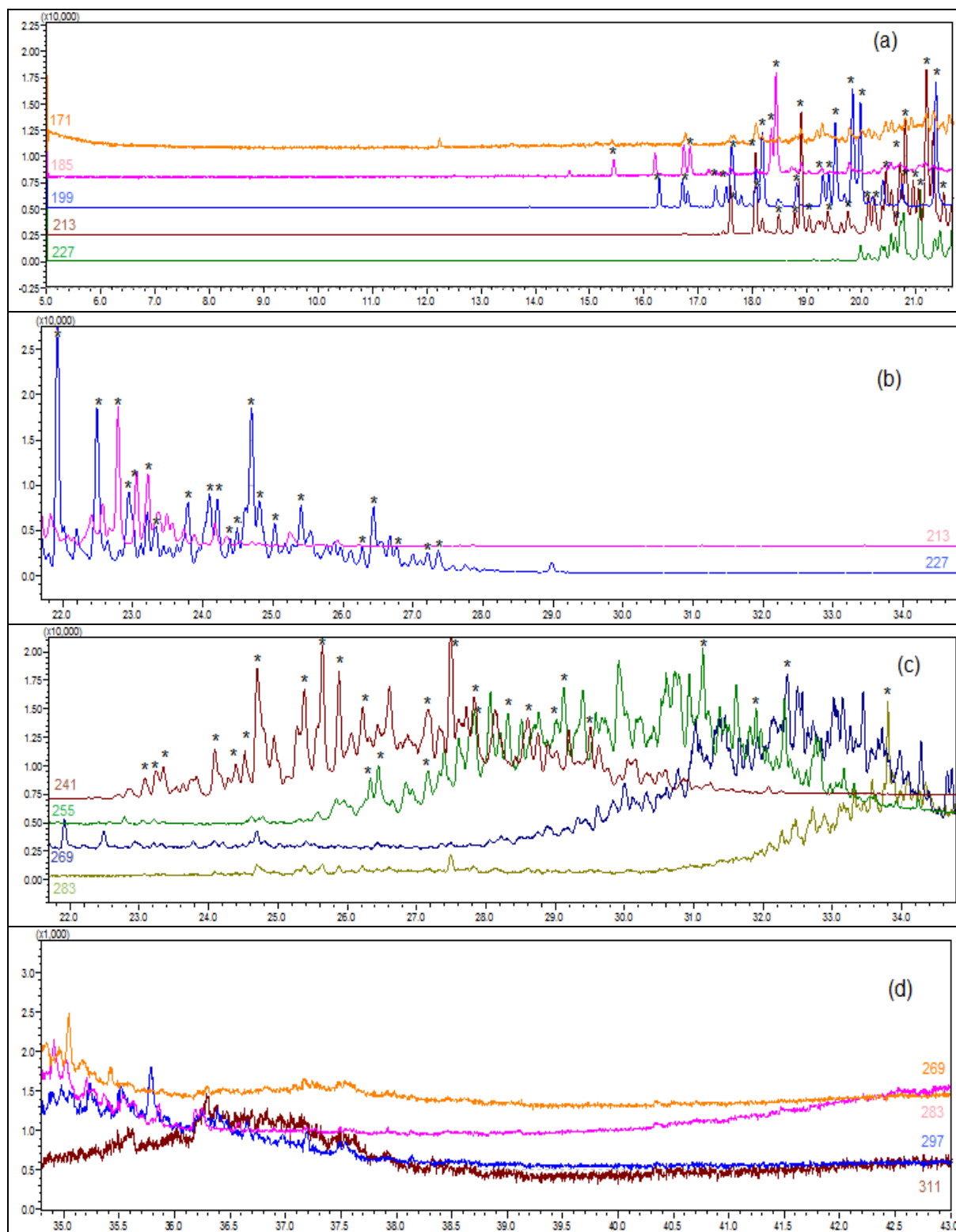


Figura 18. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 21,8 minutos (b) e (c) de 21,8 a 35 minutos e (d) de 35 a 62,5 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

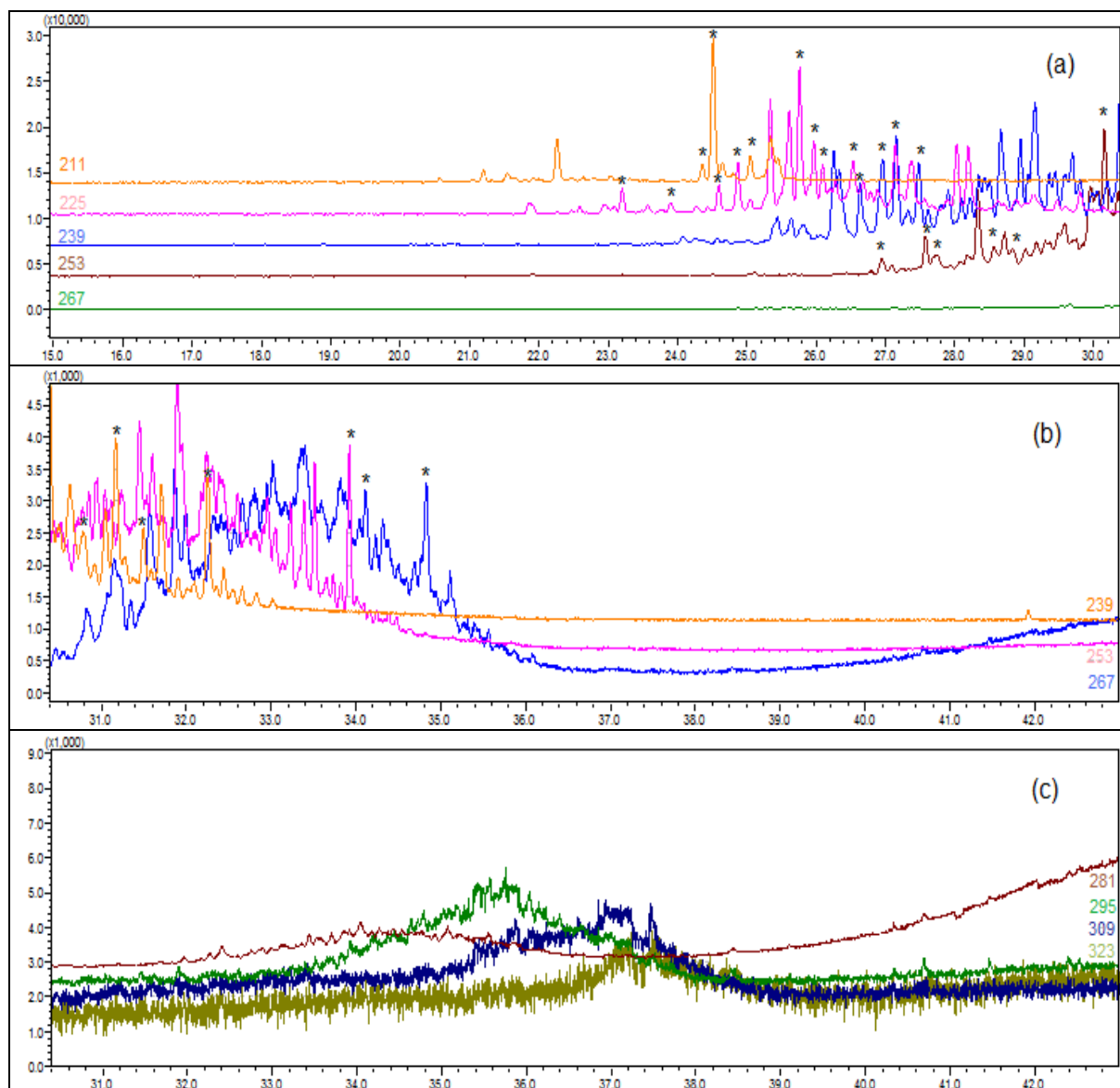


Figura 19. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes na mistura técnica MN com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 30 minutos (b) e (c) de 30 a 43 minutos. *Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.* (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

Na mistura técnica SA 70 picos cromatográficos foram detectados como ácidos naftênicos, estes estão distribuídos entre ácidos que apresentam em sua composição de 6 a 16 átomos de carbono. Segundo a família Z, o perfil de ácidos naftênicos para essa mistura conta com 49 ácidos alifáticos ($Z = 0$), 15 monocíclicos ($Z = -2$) e 6 bicíclicos ($Z = -4$).

Na mistura técnica MN foram detectados 159 picos cromatográficos de ácidos naftênicos distribuídos entre ácidos alifáticos ($Z = 0$), monocíclicos ($Z = -2$) e bicíclicos ($Z = -4$). Nesta análise foi detectada a presença de 52 ácidos alifáticos com cadeias carbônicas

RESULTADOS E DISCUSSÕES

contendo de 8 a 16 átomos, 82 ácidos monocíclicos com cadeias carbônicas de 7 a 14 átomos e 25 ácidos bicíclicos compostos por ácidos com estruturas contendo de 9 a 13 átomos de carbono.

Campos¹²⁷ explorou a análise de ácidos naftênicos em GC/qMS no modo SIM. O estudo utilizou a mistura técnica Merichen e a amostra GOP (gás óleo pesado) do petróleo Marlin, ambos derivatizados com TBDMSTFA. Nas amostras analisadas foram detectados ácidos naftênicos com estruturas moleculares contendo até três anéis condensados ($Z = -6$, ácidos tricíclicos). Mesmo o modo SIM atuando como um tipo de *clean up* eletrônico e proporcionando ganho de sensibilidade, ainda foram observadas regiões com grande co-eluição (UCM).¹²⁷

5.1.1.3. Comparação da análise das misturas técnicas por GC/qMS nos modos SCAN e SIM

A Figura 20 apresenta uma comparação entre os resultados para a análise das misturas técnicas (SA e MN) usando GC/qMS nos modos SCAN e SIM.

As mesmas famílias Z de ácidos foram identificadas em ambos os modos de análise ($Z = 0, -2$ e -4). Em geral, como esperado, o modo SIM proporcionou a detecção de um número maior de compostos, em ambas as amostras. Para a amostra SA foram detectados 55 picos no modo SCAN e 70 no modo SIM. Já para a amostra MN, detectou-se 104 picos no modo SCAN e 159 no modo SIM, sendo que o incremento no número de compostos detectados ocorreu para todos os valores de Z (0, -2 e -4).

5.1.2. Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS

As Figuras 21 e 22 apresentam os diagramas de picos gerados pela análise por GC×GC/TOF-MS das misturas técnicas (Figura 21 mistura SA e Figura 22 mistura MN), após a transferência dos dados para uma planilha do software ExcelTM usando a opção de Gráficos de Dispersão.

Nestas figuras os picos são representados por pontos no espaço bidimensional onde as coordenadas são os tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão (TR^1D e TR^2D).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cada ponto tem no diagrama original obtido no equipamento, um espectro de massas associado a ele, o que permite a identificação e classificação de cada ácido naftênico detectado nas amostras. A análise dos dados mostrados no diagrama permite selecionar regiões no espaço de separação marcadas em cores que distinguem as famílias pelo número de ciclos (Z). A distribuição bidimensional também facilita a classificação por número de carbonos na cadeia, para cada valor de Z.

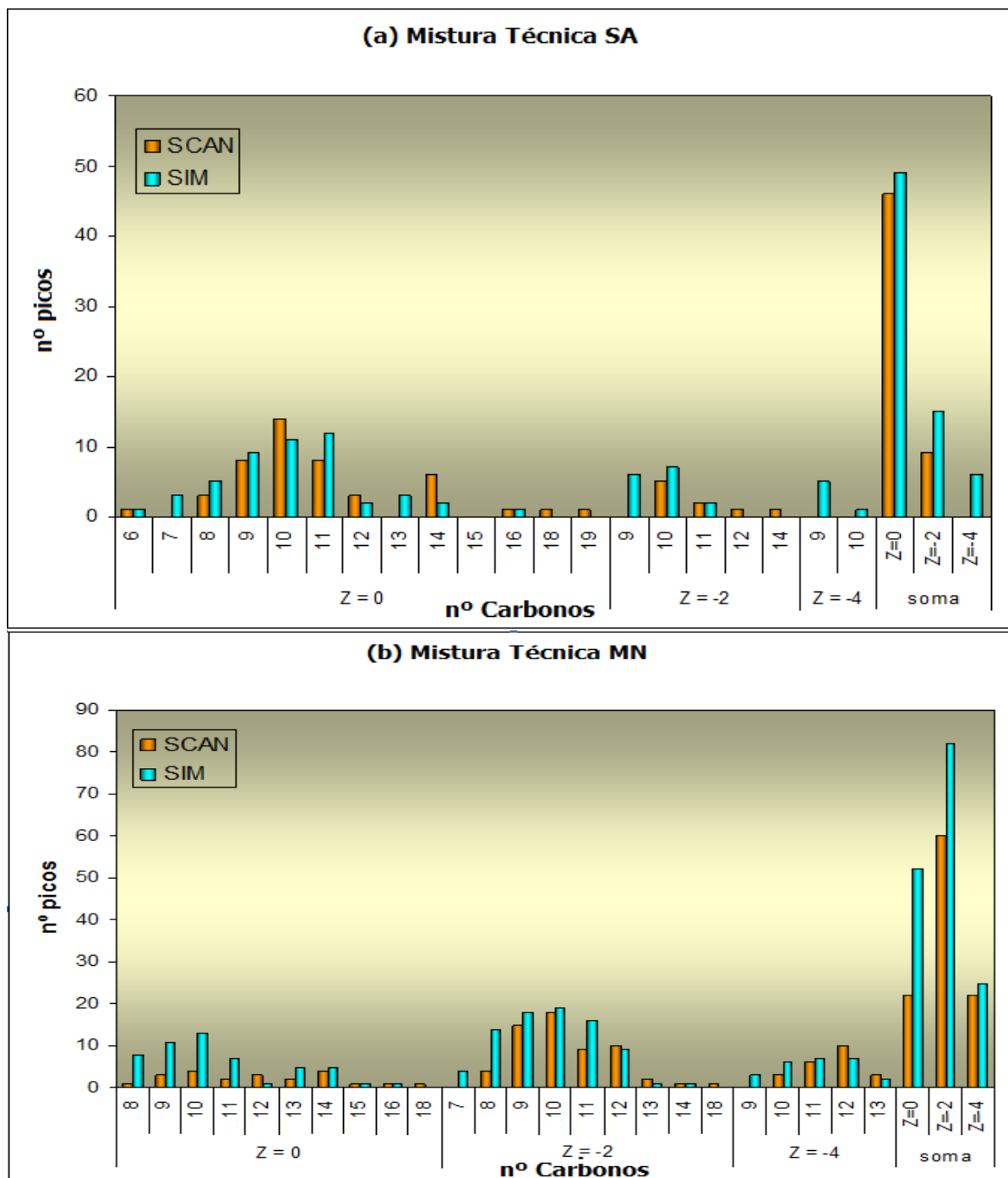


Figura 20. Comparação entre o número de picos relativos aos ácidos naftênicos encontrados nas misturas técnicas SA (a) e MN (b), usando GC/qMS nos modos SCAN e SIM.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta parte dos dados está representada separadamente nas mesmas figuras através das regiões (a), (b), (c) e (d), indicando a presença e das famílias com $Z = 0$, -2 , -4 , e -6 , onde cada grupo de compostos com o mesmo número de átomos de carbono está também representado com diferentes cores para cada família. Estas duas figuras apresentam uma excelente visão do potencial desta técnica para a análise de misturas complexas.

A Tabela VII apresenta os resultados relacionados à área percentual e ao número de ácidos detectados para cada família Z e seus diferentes nº de átomos de carbono. A área percentual foi calculada pelo método de normalização de área.

Na mistura técnica SA foram detectados 358 picos cromatográficos de ácidos naftênicos distribuídos em ácidos alifáticos (145), monocíclicos (89) e bicíclicos (124). Os ácidos alifáticos correspondem a 50,64% do total de ácidos naftênicos e os mais abundantes são os alifáticos C19 e C11, que representam 9,08% e 8,47%, respectivamente.

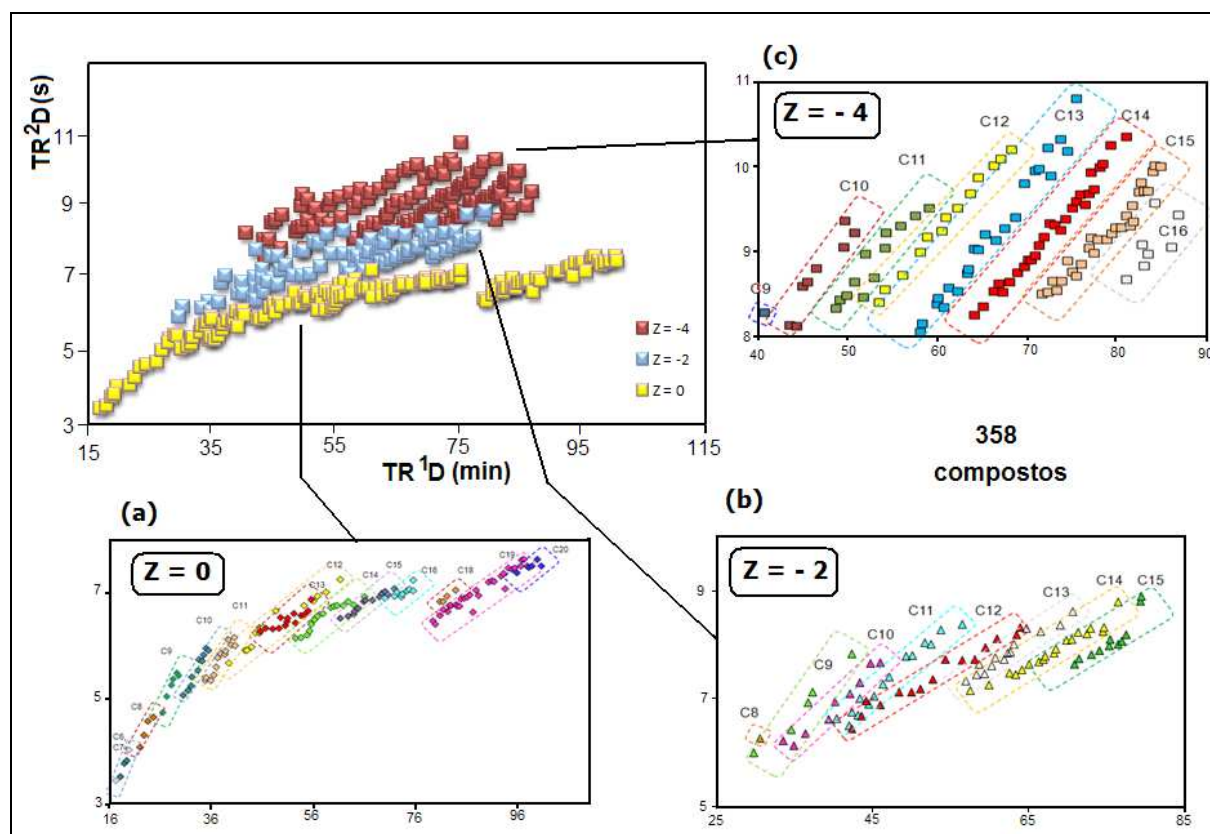


Figura 21. Gráfico de Dispersão Bidimensional para a mistura técnica Sigma Aldrich derivatizadas e analisada por GCxGC/TOF-MS. (a) Zoom na região de $Z = 0$, (b) Zoom na região de $Z = -2$ e (c) Zoom na região de $Z = -4$. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

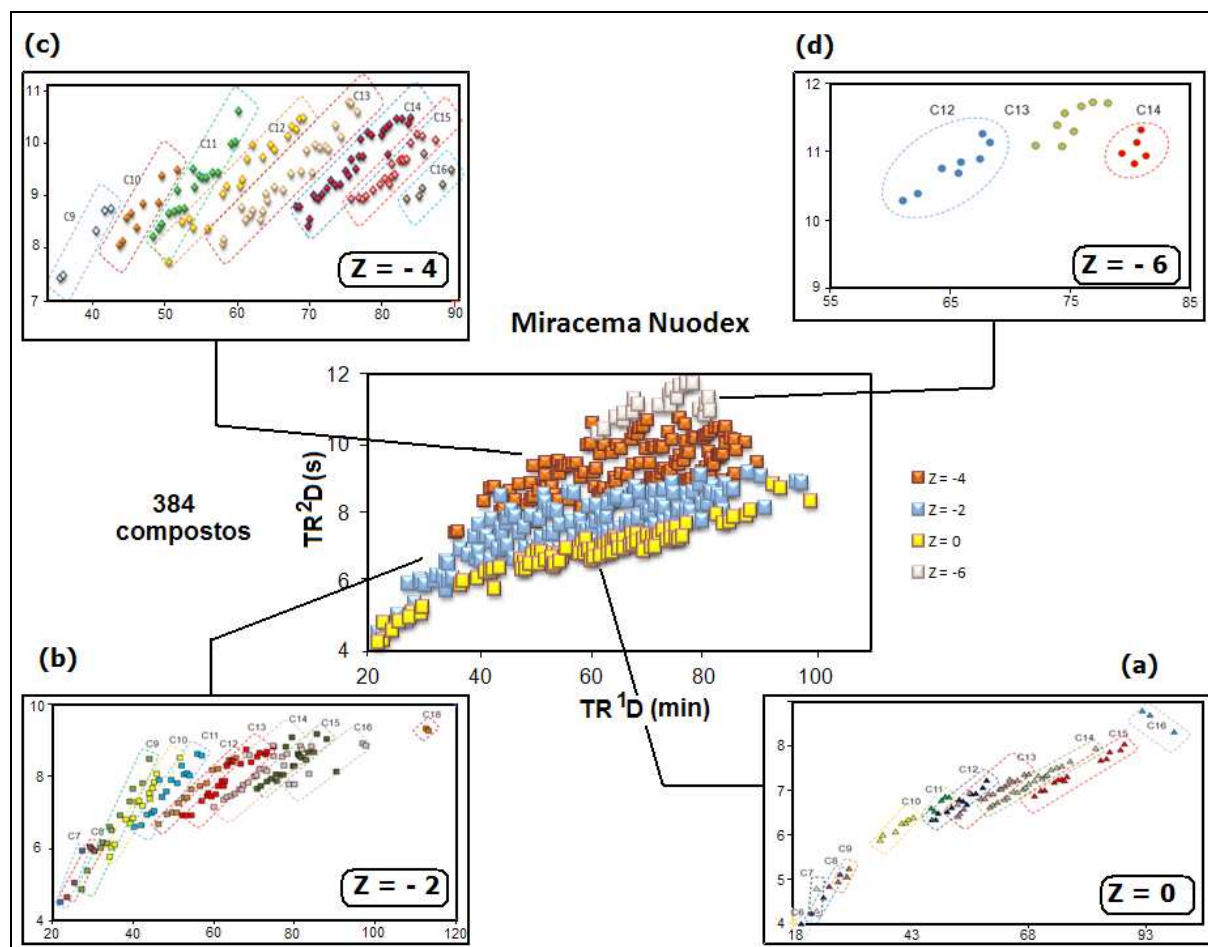


Figura 22. Gráfico de Dispersão Bidimensional para a mistura técnica Miracema Nuodex derivatizadas e analisada por GC×GC/TOF-MS. (a) Zoom na região de Z = 0, (b) Zoom na região de Z = -2, (c) Zoom na região de Z = -4 e (d) Zoom na região de Z = -6. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

Na mistura técnica MN foram detectados 384 picos cromatográficos de ácidos naftênicos, sendo estes distribuídos da seguinte forma: 89 ácidos alifáticos, 142 ácidos monocíclicos, 132 bicíclicos e 21 tricíclicos. A família Z mais representativa é a Z = -2 que representa 44,47% do total de ácidos naftênicos na amostra, os compostos majoritários são os ácidos monocíclicos C13 (10,7%), C12 (9,75%) e C11 (9,75%) e os ácidos bi-cíclicos C12 (13,22%), C13 (9,72%) e C11 (8,37%).

Ocorreu um significativo incremento no número total de picos ao comparar estes resultados com os obtidos pela cromatografia monodimensional, confirmando a grande capacidade de resolução da GC×GC.^{128,129} Também se conclui que a amostra MN é mais adequada para caracterizar ácidos naftênicos uma vez que é mais rica em compostos cíclicos (realmente naftênicos por definição) do que a amostra SA.^{5,16}

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Outra grande vantagem demonstrada neste caso para a GC×GC é a distribuição ordenada no espaço bidimensional que permite maior certeza na identificação dos compostos.¹³⁰ É possível delinear regiões “típicas” de determinados valores de Z e de N que podem funcionar como “padrões de identificação” para amostras injetadas nas mesmas condições de análise.

Tabela VII. Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas misturas técnicas SA e MN analisadas por GC×GC/TOF-MS.

Nº Carbonos	SIGMA ALDRICH			MIRACEMA NUODEX			
	Z = 0	Z = -2	Z = -4	Z = 0	Z = -2	Z = -4	Z = -6
C6	0,01 (2) (*)			0,01 (1)			
C7	0,33 (3)			0,01 (2)	0,02 (2)		
C8	3,48 (4)	0,14 (1)		0,12 (4)	0,18 (5)		
C9	6,51 (6)	0,25 (5)	0,02 (1)	0,13 (3)	2,08 (12)	0,48 (5)	
C10	5,22 (10)	3,64 (9)	0,86 (8)	1,49 (7)	4,87 (15)	3,56 (9)	
C11	8,47 (14)	5,17 (15)	3,79 (15)	1,09 (5)	9,75 (16)	8,37 (18)	
C12	3,22 (13)	7,04 (15)	7,43 (14)	3,75 (13)	9,75 (16)	13,22 (20)	1,29 (8)
C13	5,56 (16)	4,29 (14)	7,18 (23)	4,95 (18)	10,7 (23)	9,72 (27)	0,32 (8)
C14	4,84 (15)	2,58 (19)	3,88 (28)	2,63 (20)	5,79 (24)	3,13 (28)	0,12 (5)
C15	2,85 (13)	1,13 (11)	1,82 (28)	0,24 (13)	1,27 (22)	0,79 (19)	
C16	0,61 (9)		0,12 (7)	0,03 (3)	0,04 (5)	0,03 (6)	
C17							
C18	0,16 (4)			0,01 (2)	0,02 (2)		
C19	9,08 (30)						
C20	0,32 (6)						
Subtotal	50,64 (145)	24,26 (89)	25,10 (124)	14,46 (89)	44,47 (142)	39,31 (132)	1,75 (21)
Total	100 (358)			100 (384)			

(*) somatório de área percentual (nº de picos detectados)

Existem poucos estudos na literatura usando a técnica GC×GC para análise de ácidos naftênicos, mas a literatura apresenta alguns resultados que ressaltam as vantagens da análise para esses compostos em óleo de areia, óleo bruto e misturas técnicas.^{9,12} Shepherd e colaboradores¹² analisaram uma mistura técnica também fornecida pela Sigma-Aldrich usando com agente derivatizante o BSTFA [(N, O-bis-(trimetil-silil) trifluoroacetamida] e configuração de colunas diferente da relatada nesse trabalho. Eles detectaram alguns ácidos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

naftênicos alifáticos e monocíclicos, sendo os alifáticos os componentes majoritários.¹² O número de compostos identificados, no entanto, é bem reduzido se comparado ao presente trabalho.

5.1.3. Análise de ácidos naftênicos por (-)-ESI-MS e (-)-ESI-MS/MS

As misturas técnicas foram analisadas em solução sem etapa anterior de derivatização. As amostras foram ionizadas no modo negativo e analisadas no modo SCAN, sendo os ácidos naftênicos identificados por seus íons pseudo-moleculares (conforme descrito na Figura 9 da Parte Experimental). Essa análise permitiu a determinação da composição das misturas técnicas de acordo com a família Z e com o número de átomos de carbono correspondentes a cada ácido naftênico.¹¹⁸

Após a ionização das amostras e conhecimento de seu perfil através de seus íons pseudo-moleculares, cada uma delas foi submetida à análise (-)-ESI-MS/MS, ou seja, os íons pseudo-moleculares detectados foram isolados e submetidos, um por vez, a uma segunda ionização (MS^2). A fragmentação de cada íon pseudo-molecular referente a ácidos naftênicos em derivados de petróleo estão apresentadas na Tabela IV (item 4.3.3 parte experimental).

Na fragmentação MS^2 foi monitorada a presença de íons provenientes da perda de fragmentos de massa 18 (H_2O), 28 (CO) e 44 (CO_2) Daltons. Em muitos casos o íon $[M-H-CO_2]$ foi o pico mais abundante. A perda de fragmentos neutros com essas massas e consequente formação dos picos iônicos correspondentes, são os parâmetros usados para confirmar a presença de ácido carboxílico por MS/MS.¹⁶

Na Figura 23 o espectro de massas MS^2 do íon pseudo-molecular 183 da mistura técnica Miracema-Nuodex (MN) exemplifica as perdas dos fragmentos neutros e formação de seus íons correspondentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

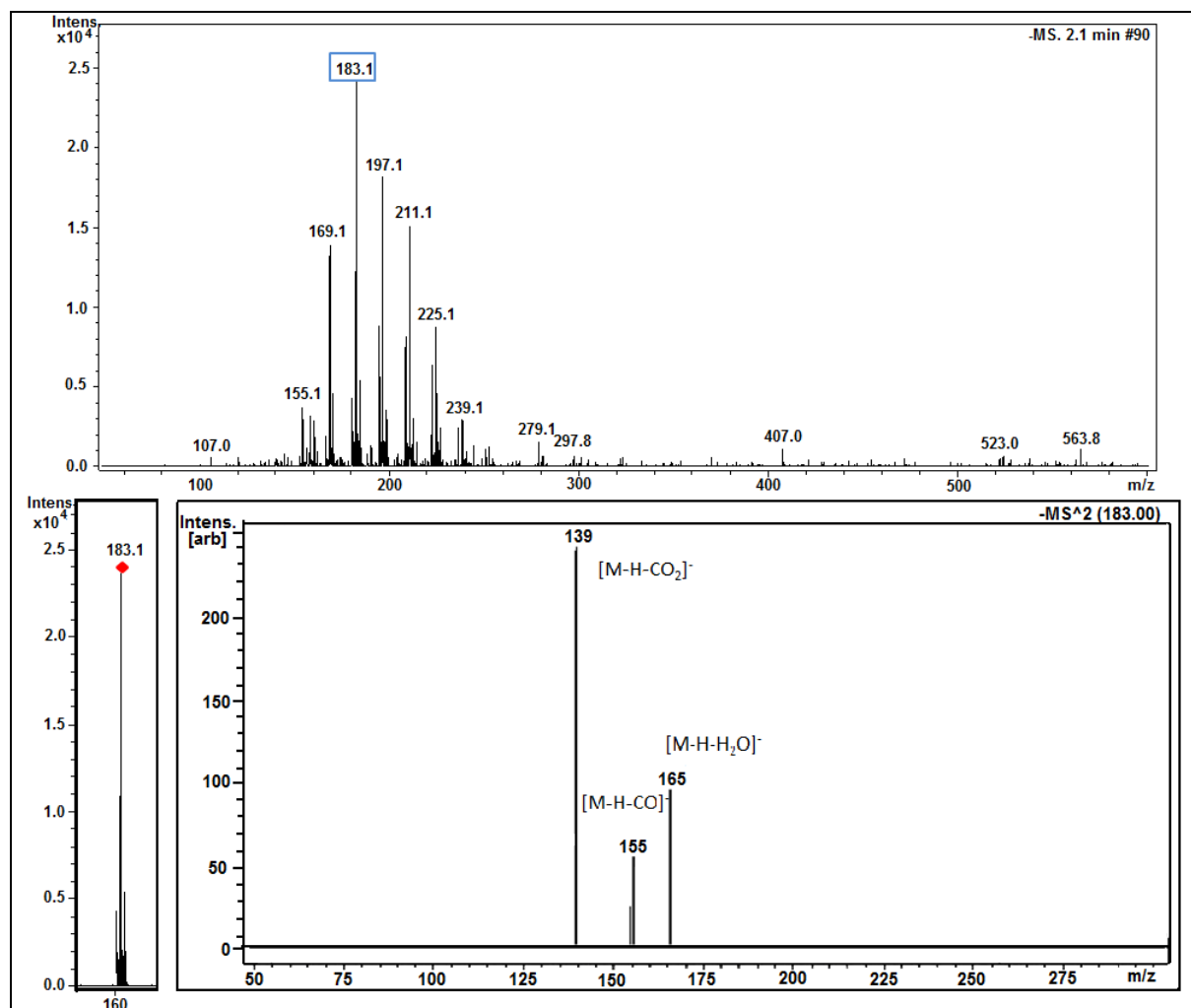


Figura 23. Espectro de massas da fragmentação do íon 183 ($Z = -2$ e 11 átomos de carbono) presente na mistura técnica Miracema-Nuodex analisada por (-)-ESI-MS/MS.

A Figura 24 apresenta os espectros de massa obtidos para as misturas técnicas SA e MN analisadas por (-)-ESI-MS. Os resultados confirmam que a mistura técnica SA é rica em ácidos naftênicos da família $Z = 0$, distribuídos entre ácidos naftênicos contendo de 9 a 20 átomos de carbono, sendo o íon pseudo-molecular mais intenso o que corresponde aos isômeros dos ácidos naftênicos com 19 átomos de carbono, m/z 297 (Figura 24(a)). A mistura técnica MN, por outro lado, é composta basicamente de ácidos monocíclicos ($Z = -2$), contendo entre 9 e 15 átomos de carbono, com o pico mais intenso, m/z 183, correspondente aos isômeros de ácidos naftênicos com 11 átomos de carbono. (Figura 24(b)).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

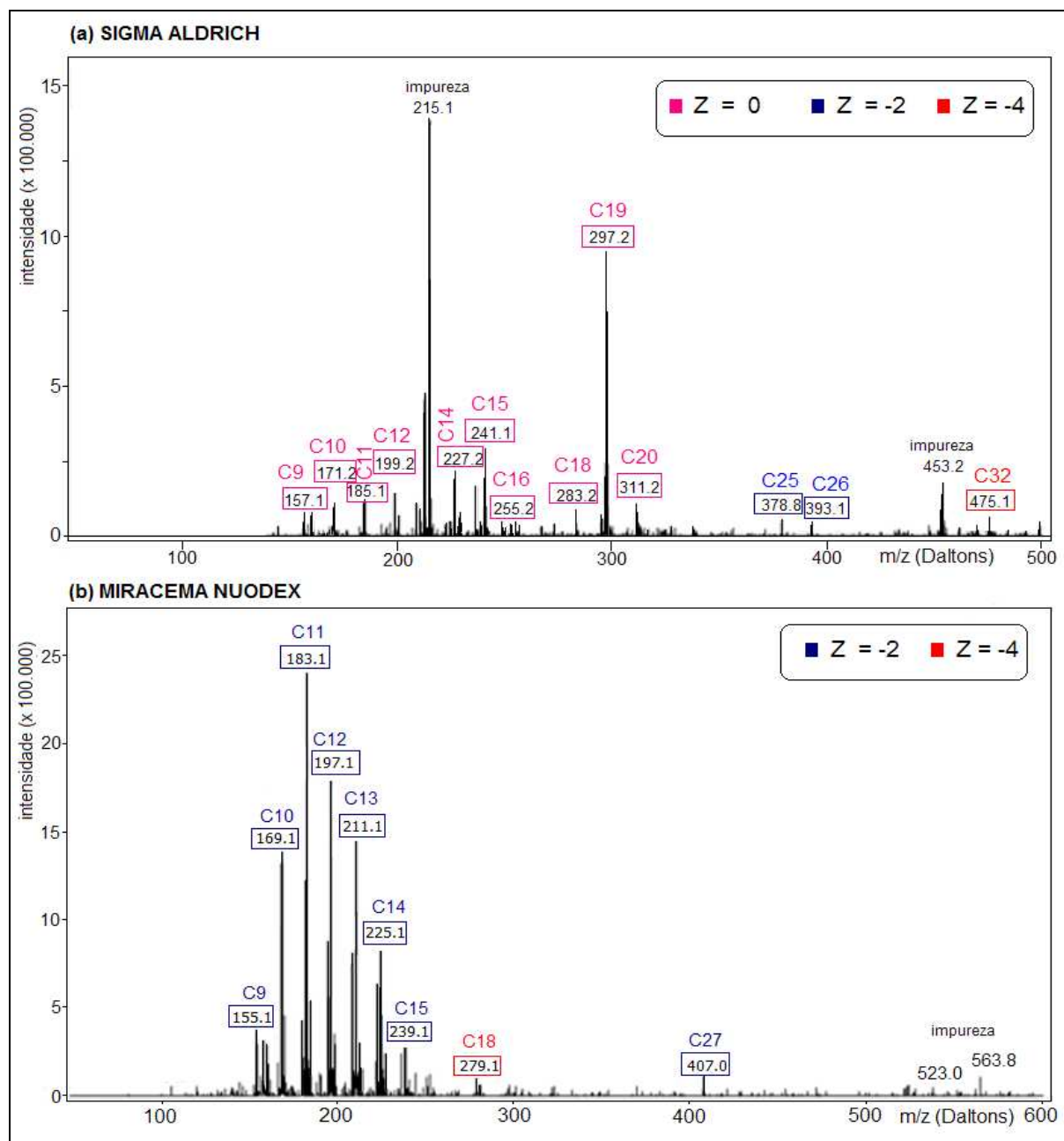


Figura 24. Espectros de massa das misturas técnicas analisadas por (-)-ESI-MS. (a) Mistura Sigma-Aldrich e (b) Mistura Miracema-Nuodex.

Foram identificados ácidos de alto peso molecular que não tinham sido encontrados nas técnicas analíticas anteriores, pois não volatilizam no injetor do GC [C25 e 26 (Z = -2) e C32 (Z = -4) para a amostra SA e C27 (Z-2) para a amostra MN].

Os resultados obtidos confirmam os anteriores e, apesar de com esta técnica não se poder determinar exatamente quantos isômeros existem para cada valor de Z e N, os dados são muito significativos, pois definem um perfil dos ácidos naftênicos na amostra. Como é

RESULTADOS E DISCUSSÕES

uma análise muito rápida, pode ser usada como forma de classificação preliminar das amostras.

5.1.4. Comparação das Técnicas Analíticas

A comparação dos resultados encontrados na análise das misturas técnicas SA e MN por GC/qMS, GC×GC/TOF-MS e (-)-ESI-MS/MS apresentam a família $Z=0$ (ácidos alifáticos) como a mais representativa para a amostra SA e a família $Z=-2$ (ácidos monocíclicos) para a amostra MN.

Na mistura técnica SA os ácidos naftênicos alifáticos C19 aparecem como os mais representativos na amostra em termos de área percentual quando analisados em GC×GC/TOF-MS. Foram detectados 30 pontos de integração com espectro de massa com fragmentação característica do ácido C19, e a soma das áreas relativas deles representa 9,08% da área de todos os ácidos presentes na amostra. Na técnica (-)-ESI-MS/MS o pico do espectro de massas mais intenso é o do íon pseudo-molecular 297, este corresponde aos mesmos compostos acima citados ($Z=0$, C19). Esta afirmação fica mais clara comparando-se a Tabela VII com a Figura 24(a). É importante observar que na análise (-)-ESI-MS/MS a intensidade do pico do espectro de massas corresponde à soma de todos os compostos que apresentarem o mesmo íon pseudo-molecular, já que o sistema não faz a diferenciação entre isômeros. Na análise em GC/qMS no modo SCAN foi detectado apenas 1 pico cromatográfico para o ácido alifático C19, este representa 0,8 % da área percentual dos ácidos naftênicos detectados na amostra. A análise do cromatograma no modo SIM para o íon 355 ($Z=0$, C19) apresenta um pico bastante alargado na região de eluição deste composto, conforme mostra a Figura 14(c). Esta discordância dos dados pode ser mais bem compreendida pela análise da Figura 25. Nesta Figura, é possível visualizar o cromatograma GC/qMS no modo SCAN (Figura 25(a)), um zoom na região do C19 (Figura 25(b)) e um zoom do cromatograma selecionando os íons para C16, 17, 18, 19 e 20 na mesma região (Figura 25(c)). Como pode ser observado, um pico largo aparece para C19 e que pode representar uma co-eluição de diversos ANs que não foram detectados no modo SCAN, provavelmente porque ficam sob uma região de UCM. Esta é uma clara desvantagem desta técnica na análise de misturas muito complexas. Esses resultados confirmam o desafio analítico no que diz respeito à separação cromatográfica de amostras complexas e também as vantagens atribuídas a GC×GC na determinação da composição deste tipo de amostra.^{99,103}

RESULTADOS E DISCUSSÕES

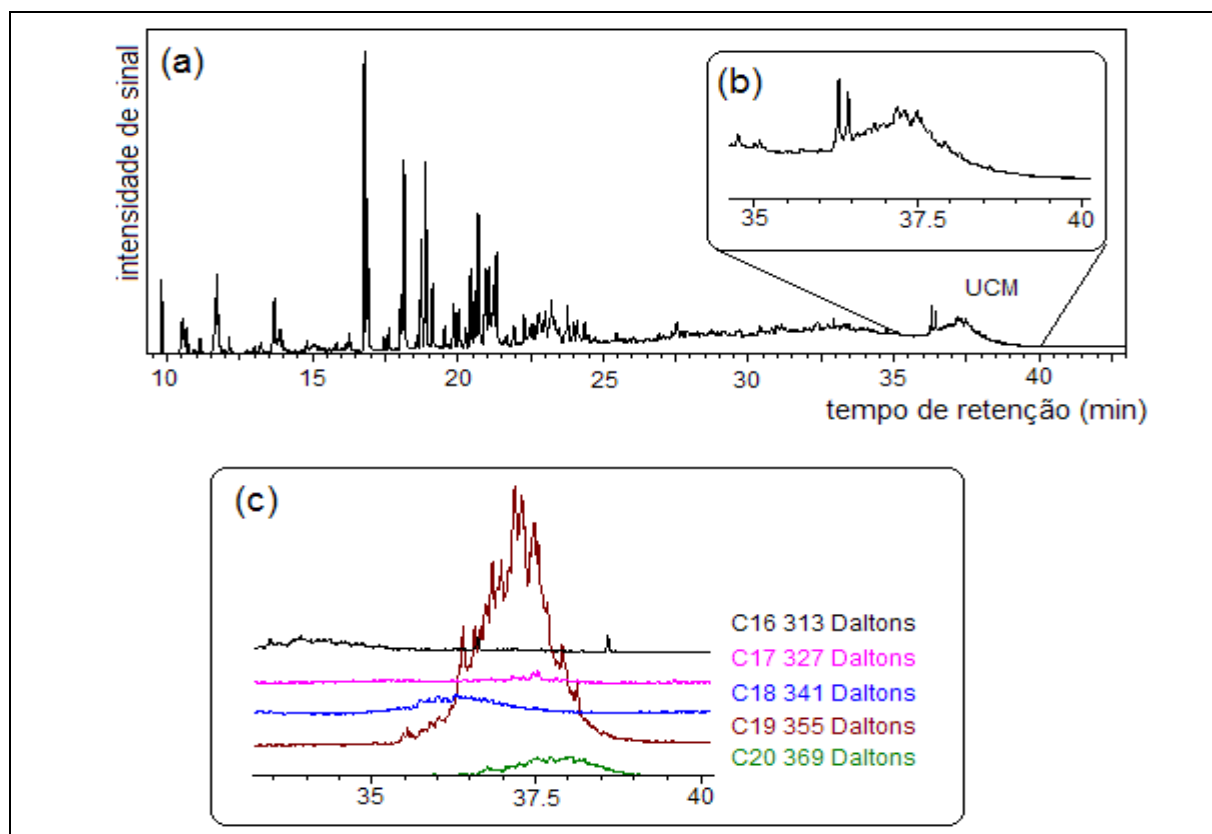


Figura 25. Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS) para a mistura técnica Sigma Aldrich com um detalhe em $Z = 0$ C19. (a) GC/qMS no modo SCAN; (b) Zoom na região de C19 e (c) Zoom na região de C19 para o cromatograma de íons extraídos no GC/qMS para $Z = 0$. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.

Na mistura técnica MN os ácidos naftênicos monocíclicos foram identificados como os mais representativos pelas três técnicas aqui comparadas. A mistura técnica MN apresenta como classe de compostos majoritários os ácidos $Z = -2$ em todas as técnicas. No GC \times GC/TOF-MS os ácidos monocíclicos representam 44,47% dos ácidos naftênicos presentes na amostra e os bicíclicos representam 39,31%. A mesma amostra, quando analisada por GC/qMS, apresentou 63,95 % de ácidos naftênicos monocíclicos e 20,42% de ácidos naftênicos bicíclicos. A faixa de compostos majoritários apresenta ácidos naftênicos $Z = -2$ contendo de 9 a 12 átomos de carbono quando analisada em GC/qMS e 11 a 13 átomos de carbono quando analisada em GC \times GC/TOF-MS. As variações em área percentual dessas classes podem estar relacionadas ao perfil cromatográfico das regiões de eluição dos ácidos naftênicos monocíclicos e bicíclicos presentes na mistura. A Figura 26 exemplifica esta co-eluição na região tanto para $Z = -2$ como para $Z = -4$. Em ambos os casos, os cromatogramas dos íons selecionados apresentam regiões de co-eluição e baixa resolução devido à presença de grande quantidade de picos para cada íon monitorado. A análise de ácidos naftênicos pela técnica (-)-ESI-MS/MS também detectou os ácidos naftênicos monocíclicos de 9 a 15 átomos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

de carbono como os majoritários, confirmando assim os resultados encontrados nas duas outras técnicas analíticas.

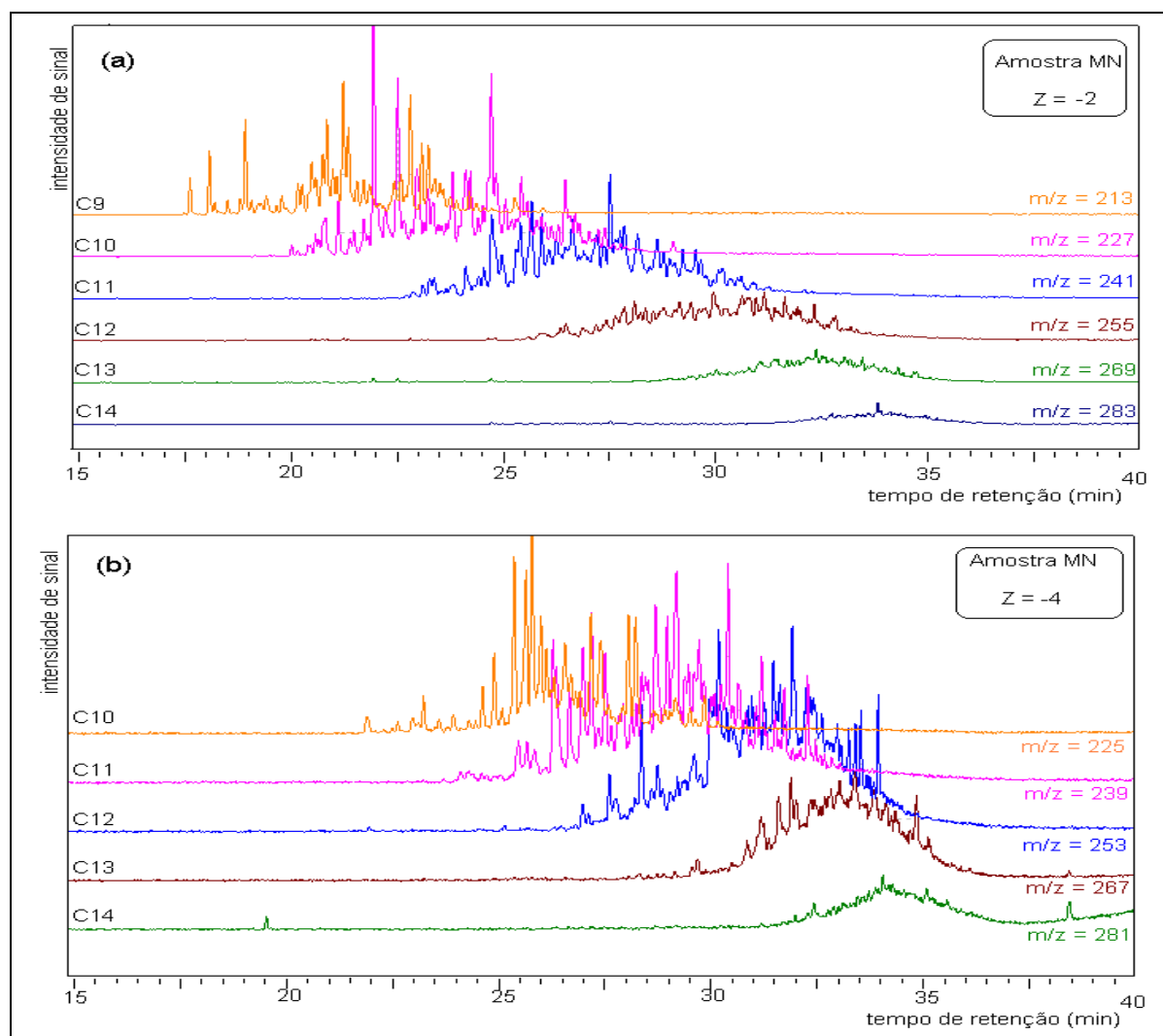


Figura 26. Cromatogramas de da mistura técnica MN analisado em GC/qMS com alguns íons selecionados para (a) ácidos naftênicos monocíclicos (b) ácidos naftênicos bicíclicos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.

Para amostras complexas, como a misturas técnicas de ácidos naftênicos, o *clean-up* eletrônico e aumento de sensibilidade na análise oferecido por GC/qMS no modo SIM pode não ser suficiente para eliminar os problemas enfrentados na caracterização de compostos presentes em regiões que apresentam UCMs. Mesmo a GC×GC, que é conhecida por apresentar maior capacidade de pico e sensibilidade em função do conjunto de colunas cromatográficas ortogonais e, estreitamento de pico cromatográfico oferecido pelo modulador, pode ainda não ser suficiente para eliminar completamente as co-eluições. Em algumas dessas situações à ferramenta de deconvolução oferecida pelo TOF-MS pode ser um

RESULTADOS E DISCUSSÕES

importante auxílio na identificação dos compostos. O TOF-MS gera espectros onde a totalidade dos íons é coletada ao mesmo tempo, assegurando que todas as razões de íons sejam semelhantes ao longo do pico cromatográfico. Esse desempenho proporciona um espectro de massas de qualidade mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente. Alguns requisitos são necessários para uma boa deconvolução, tais como: pequenas diferenças entre os ápices dos picos co-eluídos e diferença suficiente entre os espectros de massas dos compostos que não se separaram cromatograficamente.¹³¹

A Figura 27 apresenta um exemplo de deconvolução para a mistura técnica MN. Neste exemplo pode ser observado a presença de 3 compostos que eluem na primeira dimensão em 23,4667 min e na segunda dimensão eluem com pequena diferença de tempo (pico 225= 4,420 s; pico 226= 4,660 s e pico 227= 5,320 s). Como pode ser observado nos espectros de massas nas Figuras 27(c1), (c2) e (c3) os 3 compostos que co-eluem apresentam fragmentações bem diferentes, portanto, a reconstrução do cromatograma da segunda dimensão através das correntes iônicas deconvoluídas (DIC, do inglês - *deconvoluted ion currents*) pode ser utilizada para resolver o problemas de separação cromatográfica por meio da espectrometria de massa.

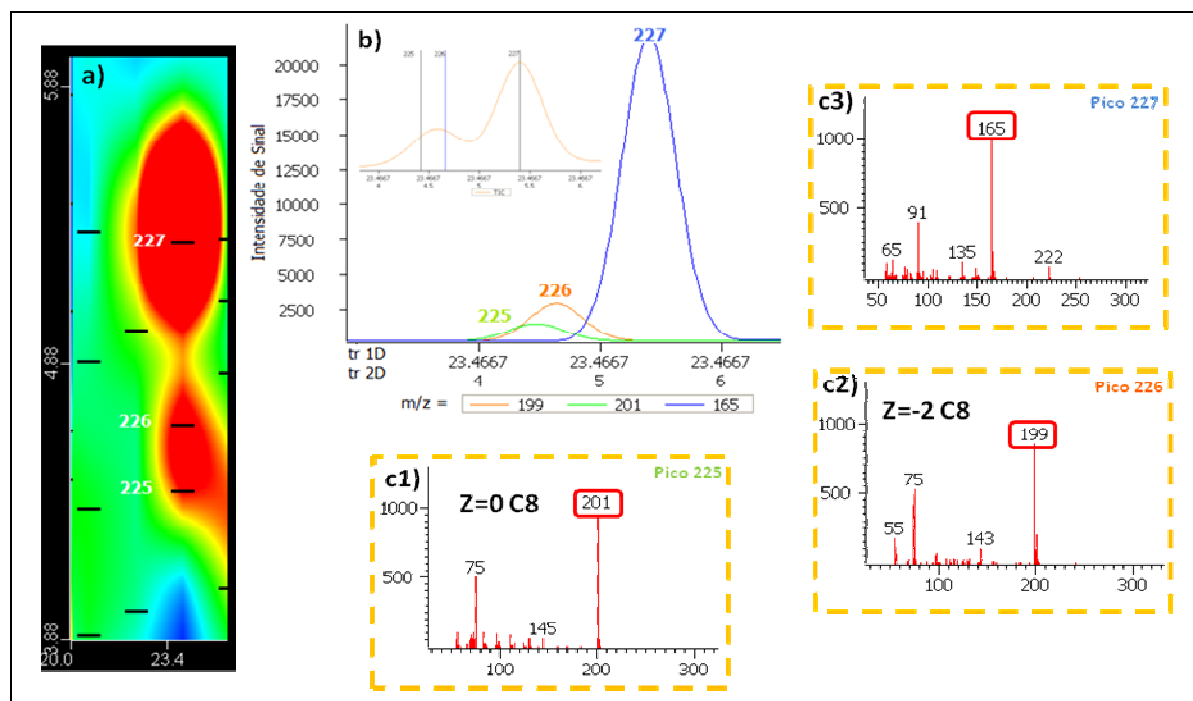


Figura 27. Exemplo de deconvolução espectral para 3 componentes que co-eluem na 1^{D} (1^{tr} =23,4667 min) e que se separam parcialmente na 2^{D} na mistura técnica MN. (a) Ampliação de parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos 225, 226 e 227; (b) cromatograma da 2D reconstruído das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço verde para o íon 201, traço laranja para o íon 199 e traço azul para o íon 165); (c1, c2 e c3) espectros de massas dos compostos da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS AQUOSAS

5.2.1. Extração dos ácidos naftênicos a partir de amostras de água

Os resultados em termos de rendimento em massa (%) obtidos na extração e informações sobre pH e volume de amostra de água utilizada para as seis amostras estudadas neste trabalho estão apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Rendimento em massa (m/m %) de extrato orgânico seco e pH de cada amostra aquosa.

Amostra	Volume (mL)	pH medido	pH corrigido	Rendimento (%) (n = 3)
Água 1	26	8,50	2,39	0,04 ± 0,001
Água 2	34	3,16	2,86	0,05 ± 0,001
Água 3	28	6,95	2,28	0,09 ± 0,001
Água 4	33	7,98	2,42	0,13 ± 0,001
Água 5	39	7,40	2,54	0,03 ± 0,001
Água 6	28	7,50	2,50	0,04 ± 0,001

Observa-se que não há uma relação direta entre o pH original da amostra de água e o seu teor em extrato orgânico, indicando a possibilidade de ocorrência de outros compostos polares que também são carregados para a água. O pH da amostra está relacionado com a concentração de ácidos e base na amostra, independente de sua natureza orgânica ou inorgânica. A amostra Água 4, apesar de apresentar um pH alcalino (7,98) apresentou o maior rendimento em massa (0,13 %) de extrato orgânico.

5.2.2. Análise dos ácidos naftênicos por GC/qMS

Os extratos orgânicos provenientes da extração de amostras de água obtida da torre de destilação e fornecidas pela Petrobras foram analisadas em GC/qMS no modo SCAN e SIM. Os resultados para cada um dos seis extratos serão apresentados a seguir. As seis amostras serão denominadas Água 1-6.

As Tabelas IX e X apresentam uma descrição detalhada das amostras analisadas por GC/qMS no modo SCAN e SIM, considerando número de compostos detectados, quantidade de isômeros, área percentual e família Z. A Figura 28 apresenta o cromatograma da amostra

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Água 1 analisada no modo SCAN e um gráfico de barras que representa as áreas percentuais para cada grupo de isômeros de ácidos naftênicos em uma determinada família Z. A análise desta no modo SIM, para os ácidos naftênicos alifáticos e monocíclicos (Z= 0 e -2) estão apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Tabela IX. Área percentual e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados em extrato orgânico derivatizado proveniente da extração líquido-líquido de amostras de aquosas (Água 1-Água 6) analisada por GC/qMS no modo SCAN.

n° C	Água 1		Água 2		Água 3			Água 4			Água 5		Água 6
	0	-2	0	-2	0	-2	-4	0	-2	-4	0	-2	-4
C6			70,41(2)		0,02(1)	0,03(1)		6,27(5)	2,60(1)		29,38(4)	24,79(1)	
C7				18,52(1)		6,79(3)		6,43(8)	16,74(6)		16,70(4)	3,32(1)	
C8	1,69(1)			11,06(1)	0,78(1)	24,26(5)		2,84(1)	33,09(11)			2,67(1)	
C9	4,39(1)	4,47(1)				22,05(8)	9,73(3)	2,42(1)	26,9(21)	1,50(2)	2,89(1)		26,72(3)
C10	6,65(1)	0,38(1)				4,37(2)	11,20(4)	0,17(1)	0,51(4)	0,40(5)			28,96(4)
C11													44,32(2)
C12	20,16(2)										3,86(1)		
C15					4,77(2)								
C16	31,44(1)				6,76(1)			0,02(1)			6,16(1)		
C17	1,60(1)				1,16(1)								
C18	23,70(1)				3,15(1)	1,5(1)		0,01(1)			4,96(1)	2,39(1)	
C19					1,16(2)								
C20	2,97(1)				0,65(1)						1,61(1)		
C21					0,58(2)								
C22	2,53(1)				0,59(1)						1,27(1)		
C24					0,18(1)								
C27					0,24(1)								
Z=0	95,13 (10)	4,85 (2)	70,41 (2)	29,58 (2)	20,04 (15)	59,00 (19)	20,93 (7)	18,16 (18)	79,93 (43)	1,90 (7)	66,83 (14)	33,17 (5)	100,00 (9)
	99,98(12)		99,99(4)			99,97(41)			99,99(68)		100,0(19)		100,00(9)

() número de picos detectados

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela X. Picos cromatográficos detectados para os íons M-57 que apresentam pico de íon 75 com mesmo tempo de retenção presentes nas amostras de aquosas (Água 1-Água 6) analisado por GC/qMS no modo SIM.

M-57	Z	n° C	Número de Picos					
			Água 1	Água 2	Água 3	Água 4	Água 5	Água 6
173	0	6	3	4	2	5	6	
187	0	7	3	1	2	12	7	2
201	0	8	2	1	4	9	5	
215	0	9	7		5	6	5	
229	0	10	2	1	9	4	2	1
243	0	11	1				2	1
257	0	12	1		1		1	5
271	0	13	1		2		1	
285	0	14	2		1		1	
299	0	15	4		2		4	
313	0	16	1		1	1	1	
327	0	17	3		1		2	
341	0	18	1		1	1	1	
355	0	19	4		2			
369	0	20	1		1		1	
383	0	21	1		1		1	
397	0	22	1		1			
411	0	23	1		1			
		Z= 0	39	7	37	38	40	9
171	-2	6	1	1		1	4	
185	-2	7	4		2	6	5	2
199	-2	8	3	1	4	15	10	6
213	-2	9	4		5	15	10	8
227	-2	10			7	19		4
241	-2	11			2	4	4	7
339	-2	18			1		1	
		Z= -2	12	2	19	60	34	27
211	-4	9			3	3	4	6
225	-4	10			8	1	2	18
239	-4	11			3		6	8
253	-4	12			2			1
281	-4	14					1	
295	-4	15					1	
309	-4	16					1	
323	-4	17					1	
		Z= -4			16	4	16	33
Total			51	9	72	102	90	72

RESULTADOS E DISCUSSÕES

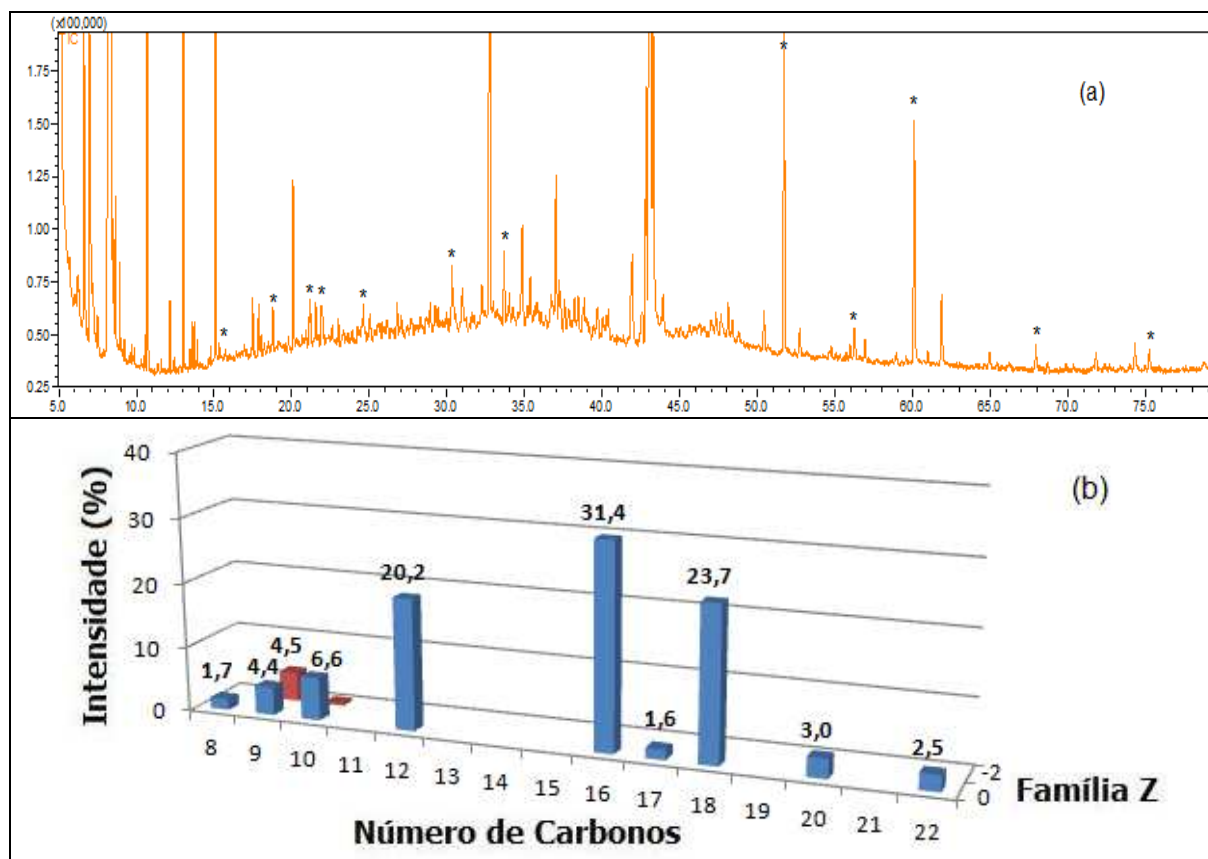


Figura 28. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 1 analisado por GC/qMS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

Na amostra Água 1, usando o modo SCAN, foram detectados 10 ácidos naftênicos alifáticos e 2 ácidos monocíclicos ($Z=0$ e -2), respectivamente, estando estes distribuído entre compostos ácidos que apresentam cadeias de 8 a 22 átomos de carbono. Os ácidos alifáticos representam 95,13% dos ácidos naftênicos detectados na amostra, sendo que, aparecem em maior intensidade aqueles que apresentam cadeias carbônicas com 12, 16 e 18 átomos, representando 20,16%, 31,44% e 23,70% dos ácidos naftênicos presentes na amostra, respectivamente.

Assim com nas misturas técnicas (item 5.1.1.2), a detecção dos ácidos naftênicos na amostra se deu pela comparação dos tempos de retenção dos dois íons majoritários característicos da fragmentação de ácidos naftênicos, íon 75 e íon M-57 (apresentado na Tabela I, parte experimental 4.2.1).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análise da amostra Água 1 no modo SIM, para os ácidos naftênicos alifáticos e monocíclicos, $Z=0$ e -2 (Figura 29 e 30), respectivamente, e todos os picos cromatográficos marcados com um asterisco (*) acusam a presença de íons 75 com o mesmo tempo de retenção do íon M-57 em questão.

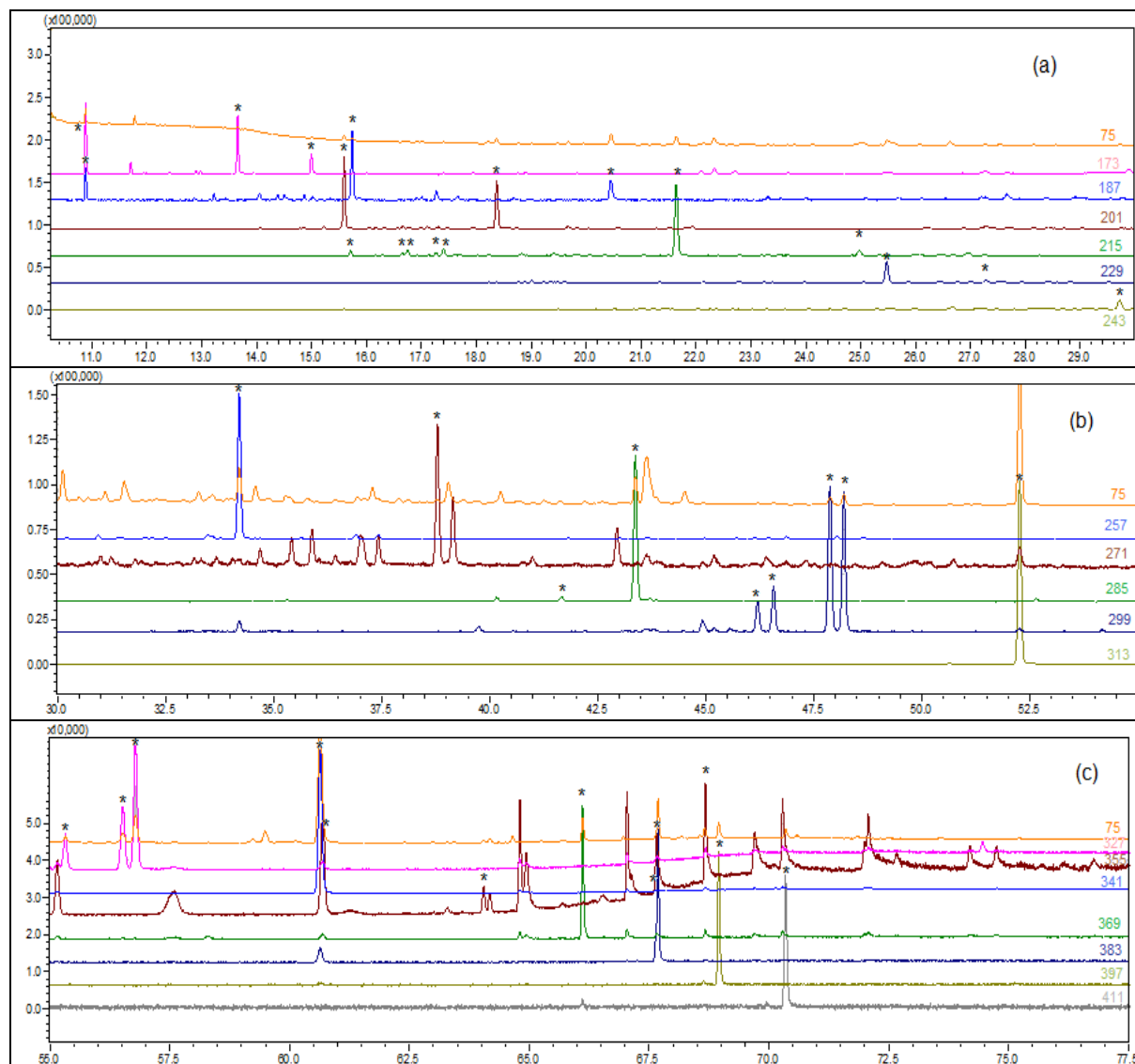


Figura 29. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 1 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 77,5 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

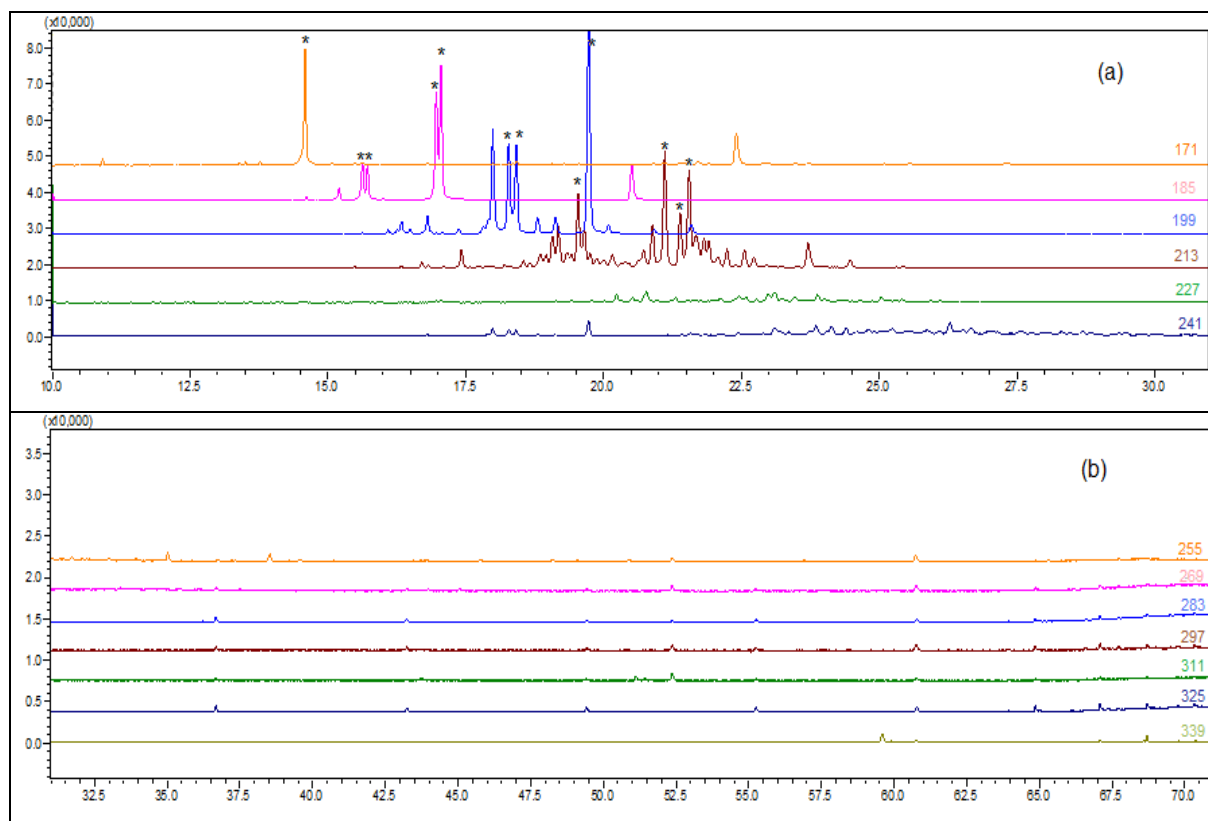


Figura 30. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 1 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 31 minutos (b) de 31 a 71 minutos. *Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.* (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

A análise no modo SIM do extrato orgânico derivatizado da amostra Água 1 detectou a presença de 39 picos cromatográficos para íons característicos de ácidos alifáticos (Figura 29) e 12 para ácidos monocíclicos (Figura 30).

Os ácidos naftênicos alifáticos detectados na amostra Água 1 usando o modo SIM apresentam compostos distribuídos em moléculas que contem de 6 a 23 átomos de carbono em sua estrutura, sendo que, nos ácidos monocíclicos os compostos detectados apresentam de 6 a 9 átomos de carbono. A comparação em relação ao número de ácidos naftênicos detectados na análise no modo SCAN e SIM indica que a análise no modo SIM detectou um número superior dos compostos de interesse. No modo SCAN foram detectados 10 picos cromatográficos com perfil de ácidos alifáticos e 2 monocíclicos, enquanto que no modo SIM foram 39 ácidos alifáticos e 12 monocíclicos. Esse aumento no número de compostos identificados provavelmente deve-se ao “*clean up eletrônico*” que permitiu visualizar compostos de baixa intensidade ocultos por co-eluição com outros ácidos, interferentes da

RESULTADOS E DISCUSSÕES

matriz, ou mesmo pela redução na capacidade de detecção do equipamento quando a análise ocorre no modo SCAN.

A Figura 31 apresenta o cromatograma da amostra Água 2 analisada no modo SCAN e um gráfico que expressa as áreas percentuais para cada grupo de isômeros de ácidos naftênicos. No extrato orgânico da amostra Água 2 foram detectados ácidos da família $Z=0$ e -2 , alifáticos e monocíclicos, respectivamente. Foi detectado a presença de 2 ácidos alifáticos contendo 6 átomos de carbono e 2 ácidos monocíclicos contendo 7 e 8 átomos de carbono.

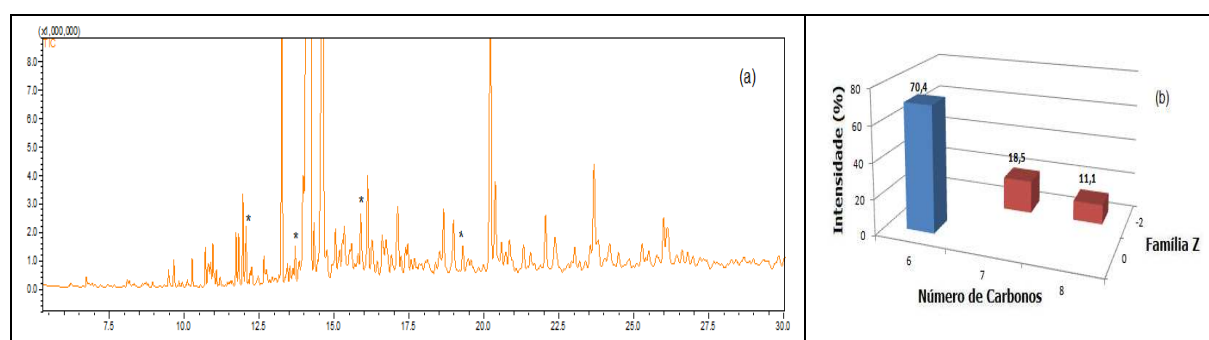


Figura 31. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 2 analisado por GC/qMS, e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

A análise cromatográfica dessa amostra também foi realizada no modo SIM e usado o mesmo critério da amostra anterior para identificar picos de ácidos naftênicos, ou seja, a presença de um pico cromatográfico de íon 75 com mesmo tempo de retenção de íon M-57. Os cromatogramas com íons monitorados para ácido alifáticos e monocíclicos podem ser visualizados nas Figuras 32 e 33. A análise com íons selecionados M-57 correspondente ácidos naftênicos alifáticos da amostra Água 2 (Figura 32) detectou picos cromatográficos para os íons 173, 187, 201 e 229, estes correspondem a presença de ácidos naftênicos $Z=0$ com 6, 7, 8 e 10 átomos de carbono, respectivamente. No cromatograma da Figura 33 (para $Z=-2$) é possível observar a presença de apenas 2 picos cromatográficos para os íons 171 e 199 que apresentam o mesmo tempo de retenção de picos cromatográficos de íon 75, indicando assim a possível presença na amostra de ácidos naftênicos monocíclicos contendo 6 e 8 átomos de carbono, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

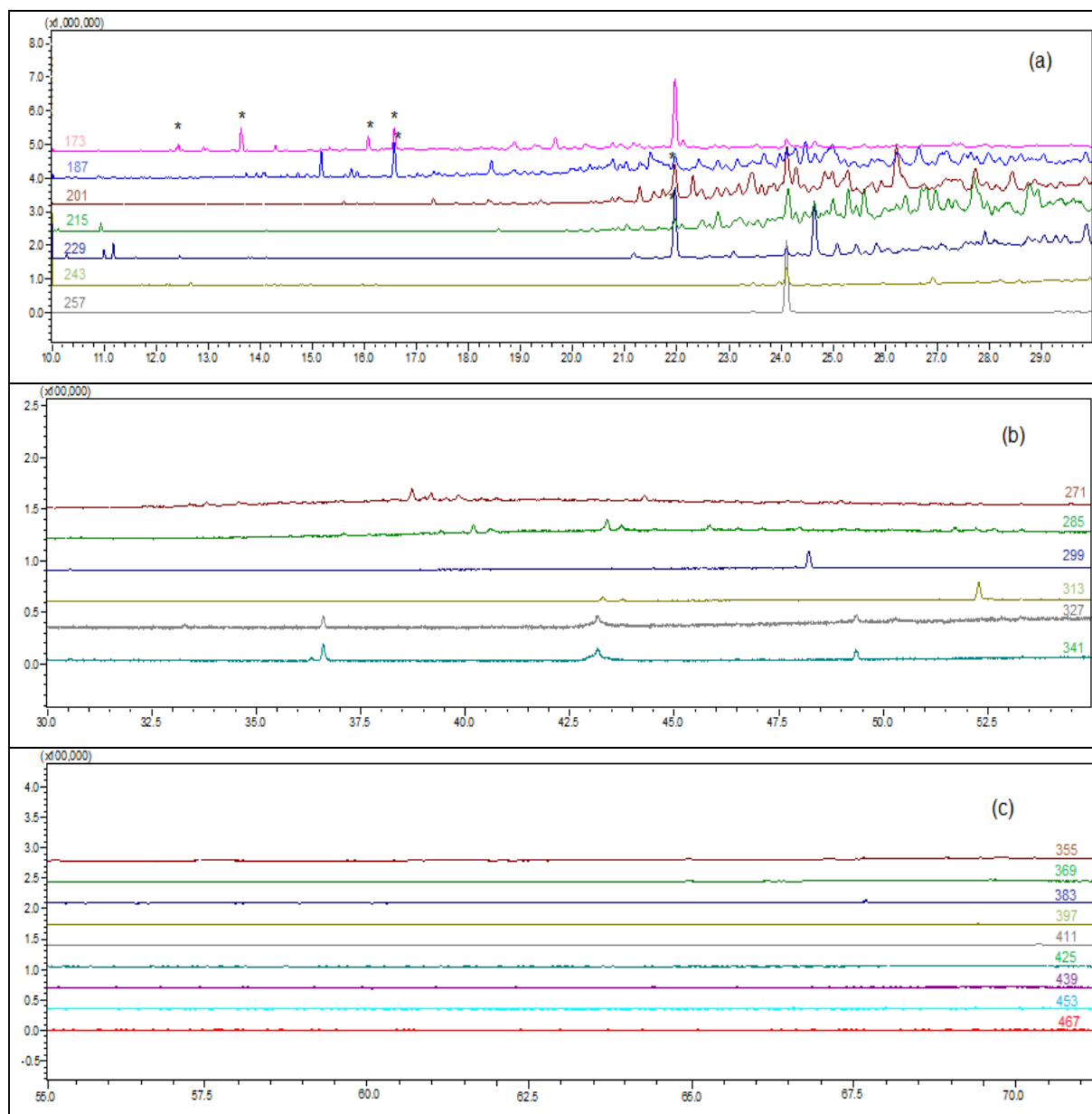


Figura 32. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 2 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 71 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

A análise cromatográfica da amostra Água 3 no modo SCAN detectou a presença de ácidos naftênicos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos ($Z=0, -2$ e -4) (Figura 34). A família Z em maior abundância foi de ácidos monocíclicos ($Z=-2$), esta representa 59,00% dos ácidos naftênicos na amostra, estando estes distribuídos entre compostos com fórmula estrutural que tem de 6 a 27 átomos de carbono. Os ácidos mais intensos são os monocíclicos com 8 e 9 átomos de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

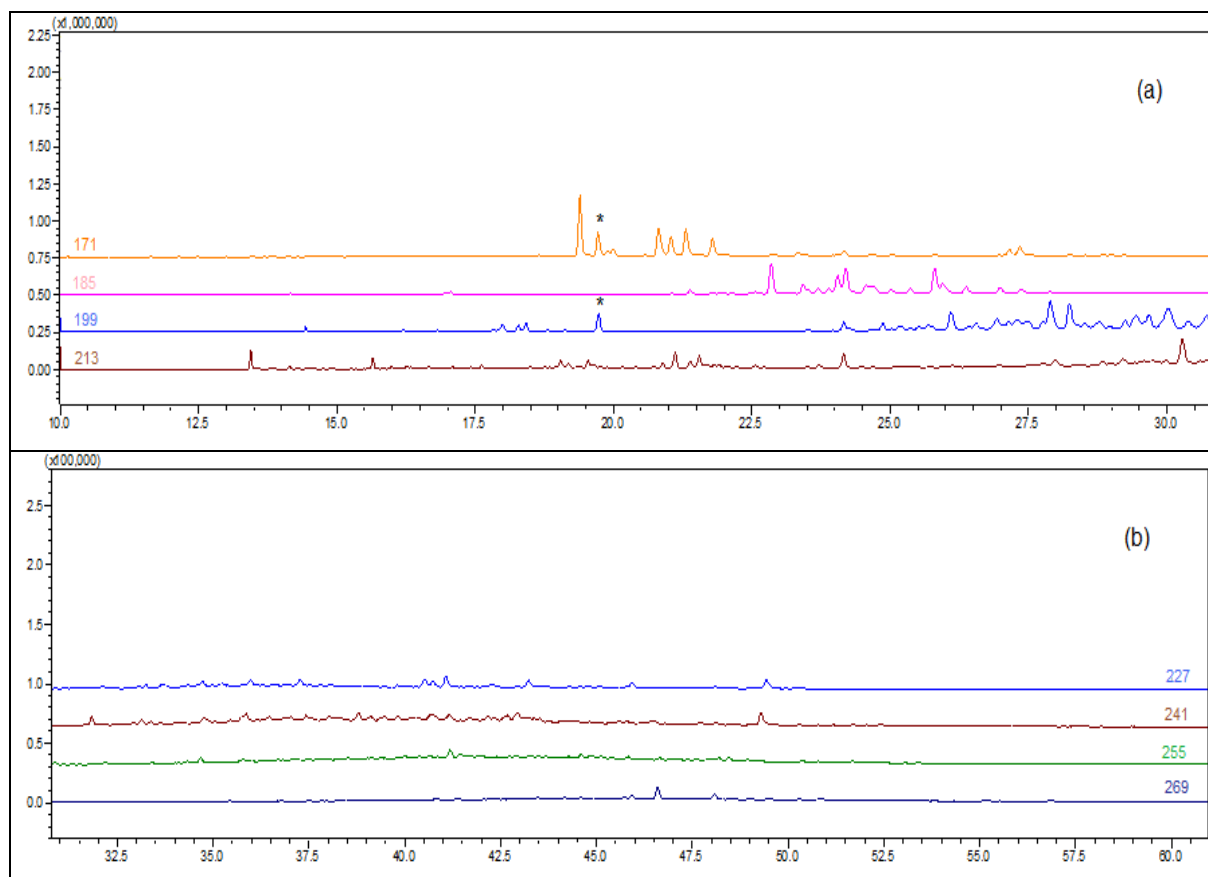


Figura 33. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z=-2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 2 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 31 minutos (b) de 31 a 61 minutos. *Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.*

A Figura 35 apresenta o cromatograma obtido no modo SIM para ácidos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3, sendo detectados 37 ácidos naftênicos acíclicos com cadeia carbônica contendo 6 a 23 átomos de carbono. O cromatograma de íons monitorados para ácidos naftênicos monocíclicos pode ser visualizado na Figura 36 (19 ácidos com 7 a 18 átomos de carbono). A detecção de ácidos naftênicos bicíclicos na análise no modo SIM (Figura 37) detectou a presença de 16 ácidos naftênicos da família $Z=-4$, sendo estas moléculas formadas de 9 a 12 unidades de carbono.

Comparando os resultados encontrados entre as análises no modo SCAN e SIM foi possível constatar que foram detectadas as mesmas famílias em ambos os casos ($Z=0$, -2 e -4). Na família $Z=-2$, majoritária na análise no modo SCAN, o mesmo número de compostos foi detectado quando analisado no modo SIM. Para as famílias $Z=0$ e -4 a análise no modo SIM detectou um número de compostos superior aos detectados no modo SCAN: 15 e 7

RESULTADOS E DISCUSSÕES

compostos no modo SCAN, e 37 e 16 compostos no modo SIM, respectivamente. O ganho em número de picos para os ácidos naftênicos alifáticos deu-se principalmente para os ácidos de menor peso molecular, a hipótese mais provável dessa diferença de detecção se deve ao perfil observado na região de eluição desses compostos, que vai de 10 e 35 minutos (Figura 34(a)). A parte inicial desta região apresenta picos cromatográficos pouco intensos que resulta em baixa sensibilidade, a continuação desse seguimento apresenta uma grande quantidade de picos cromatográficos, sendo alguns bem intensos, a soma desses fatores gera uma região de grande co-eluição que pode comprometer a identificação devido à baixa qualidade dos espectros e a falta de resolução dos picos cromatográficos, o mesmo problema foi enfrentado na detecção dos ácidos bicíclicos no modo SCAN. Ao fazer a análise no modo SIM o *clean up* eletrônico minimizou efeitos de baixa intensidade e coeluição, proporcionando detecção de um número maior de compostos.

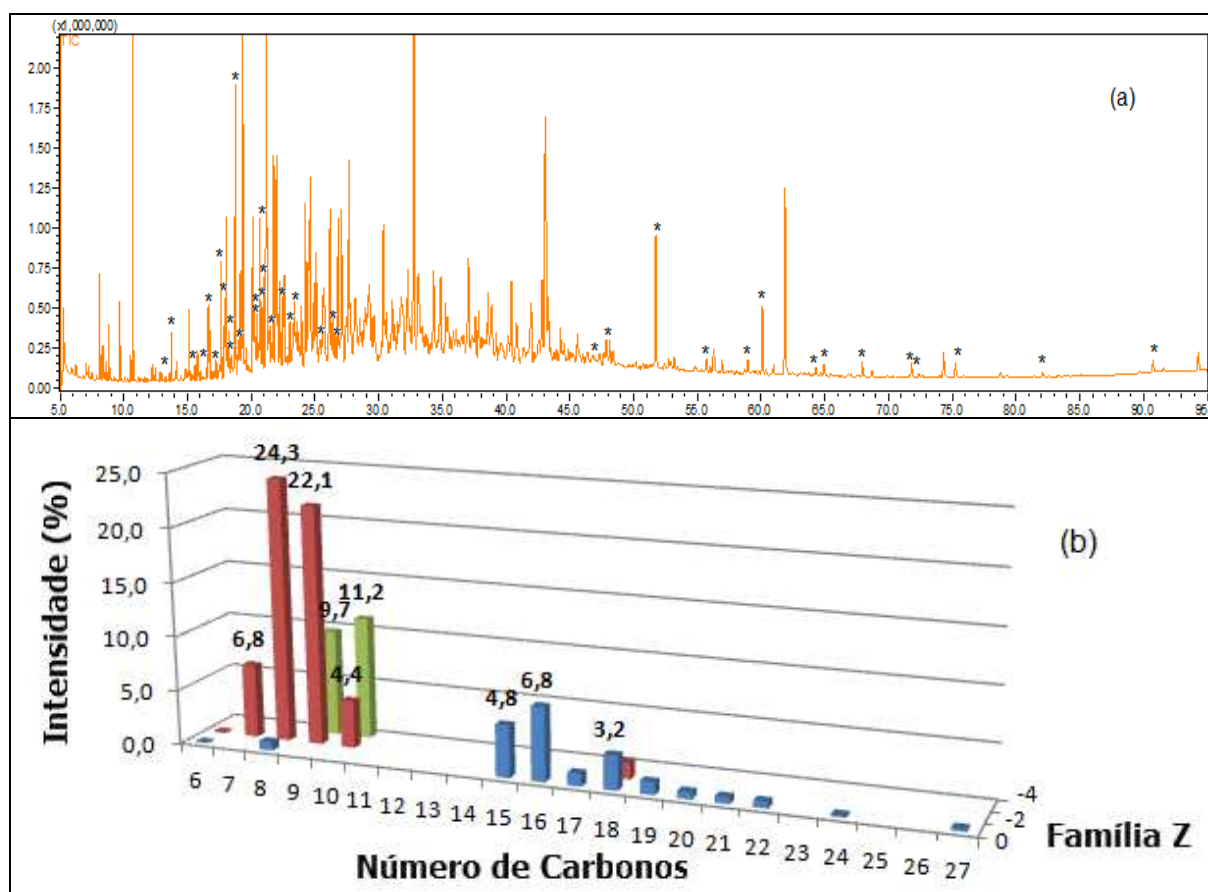


Figura 34. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 3 analisado por GC/qMS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a porcentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

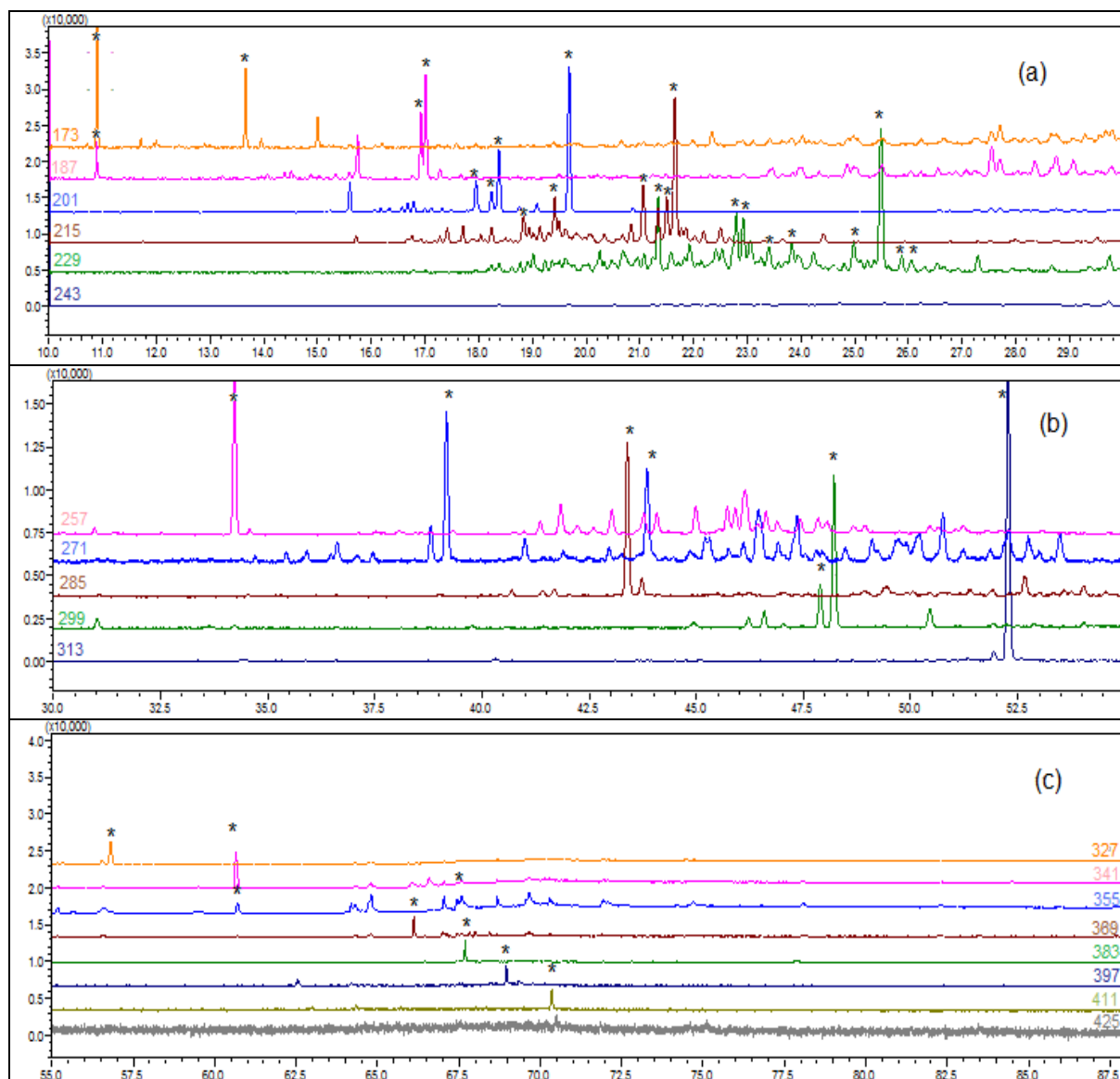


Figura 35. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 88 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

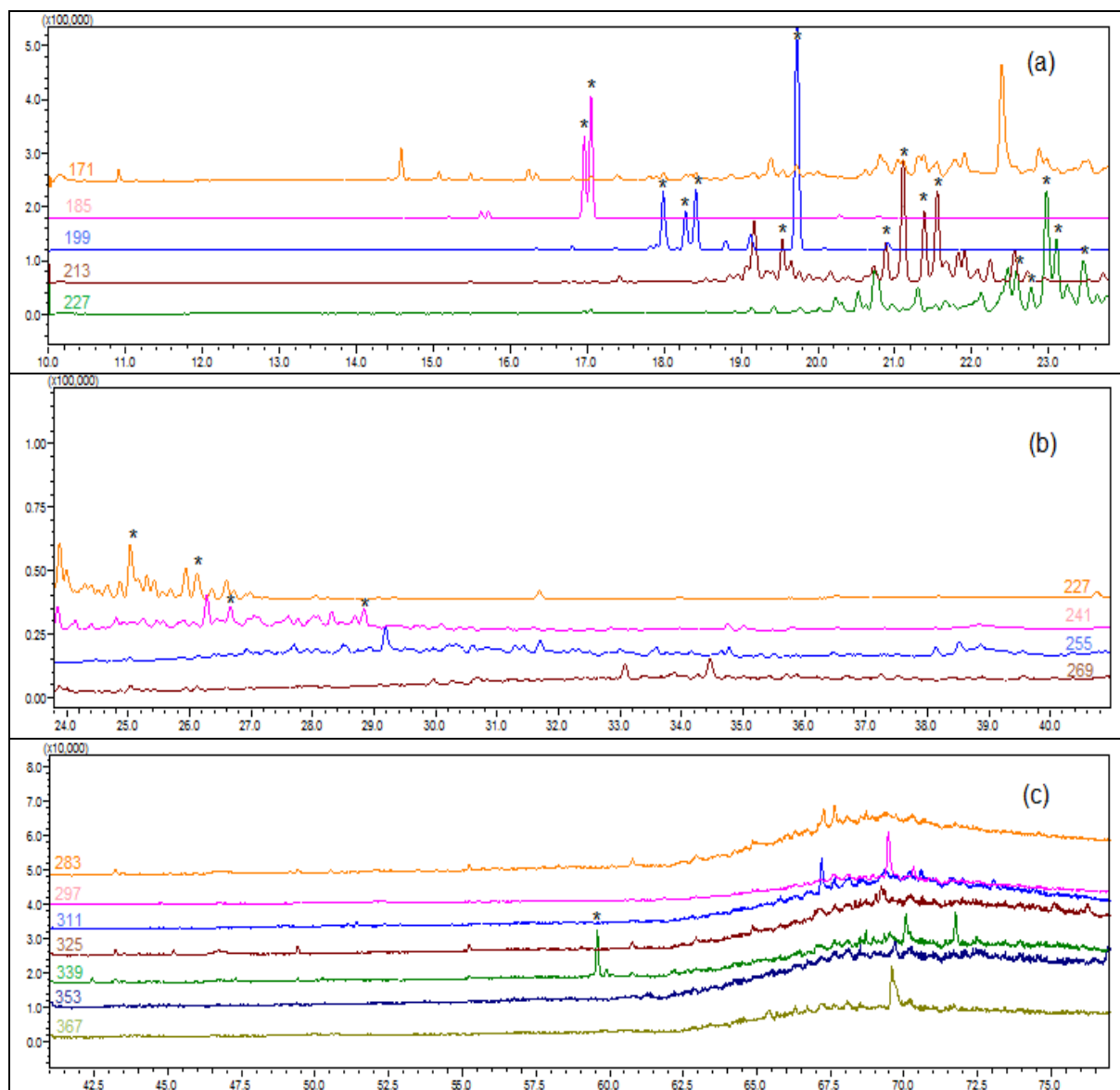


Figura 36. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 23,8 minutos (b) de 23,8 a 41 minutos (c) de 41 a 77 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

A Figura 38 apresenta o cromatograma no modo SCAN para a análise da fração orgânica extraída da amostra Água 4, ampliações da região de grande eluição de compostos e gráfico de barras apresentando as áreas percentuais para cada grupo de isômeros de ácidos naftênicos em sua família Z. Nesta amostra foram detectados 68 picos cromatográficos indicando a presença de ácidos naftênicos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos ($Z = 0, -2$ e -4). A classe de compostos majoritários foi a de ácidos monocíclicos representando 79,93% da amostra, compostos alifáticos representam 18,16% e os bicíclicos 1,90%. Os ácidos naftênicos detectados apresentam estruturas contendo entre 6 e 18 átomos de carbono, os mais

RESULTADOS E DISCUSSÕES

representativos em termos de área percentual são os ácidos monocíclicos C7, C8 e C9, que exibem 16,74%, 33,09% e 26,99% dos ácidos naftênicos presentes na amostra, respectivamente.

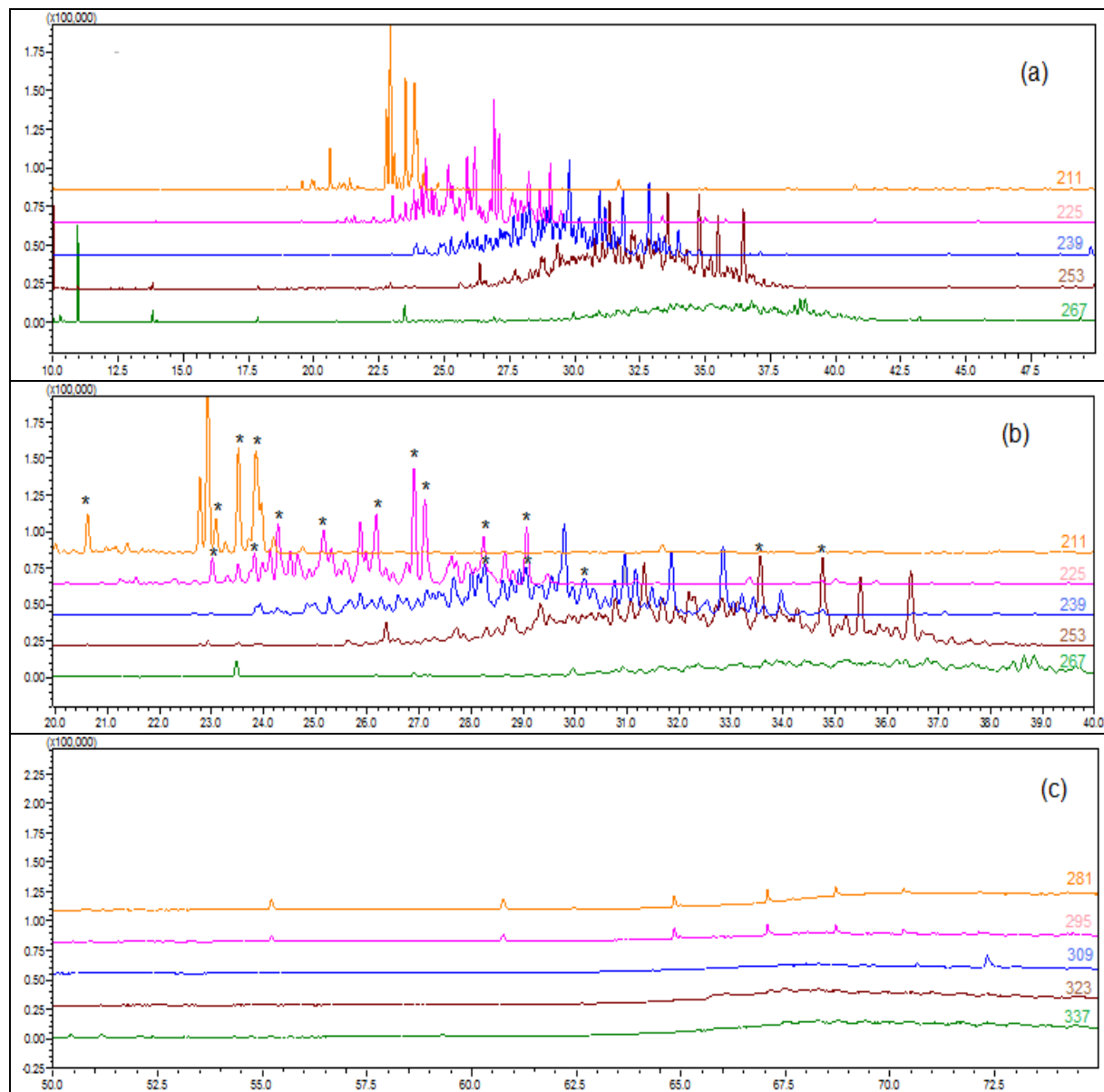


Figura 37. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 50 minutos (b) ampliação da região onde foram detectados picos referentes ao intervalo analisado e apresentado na Figura 37(a) e (c) de 50 a 75 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

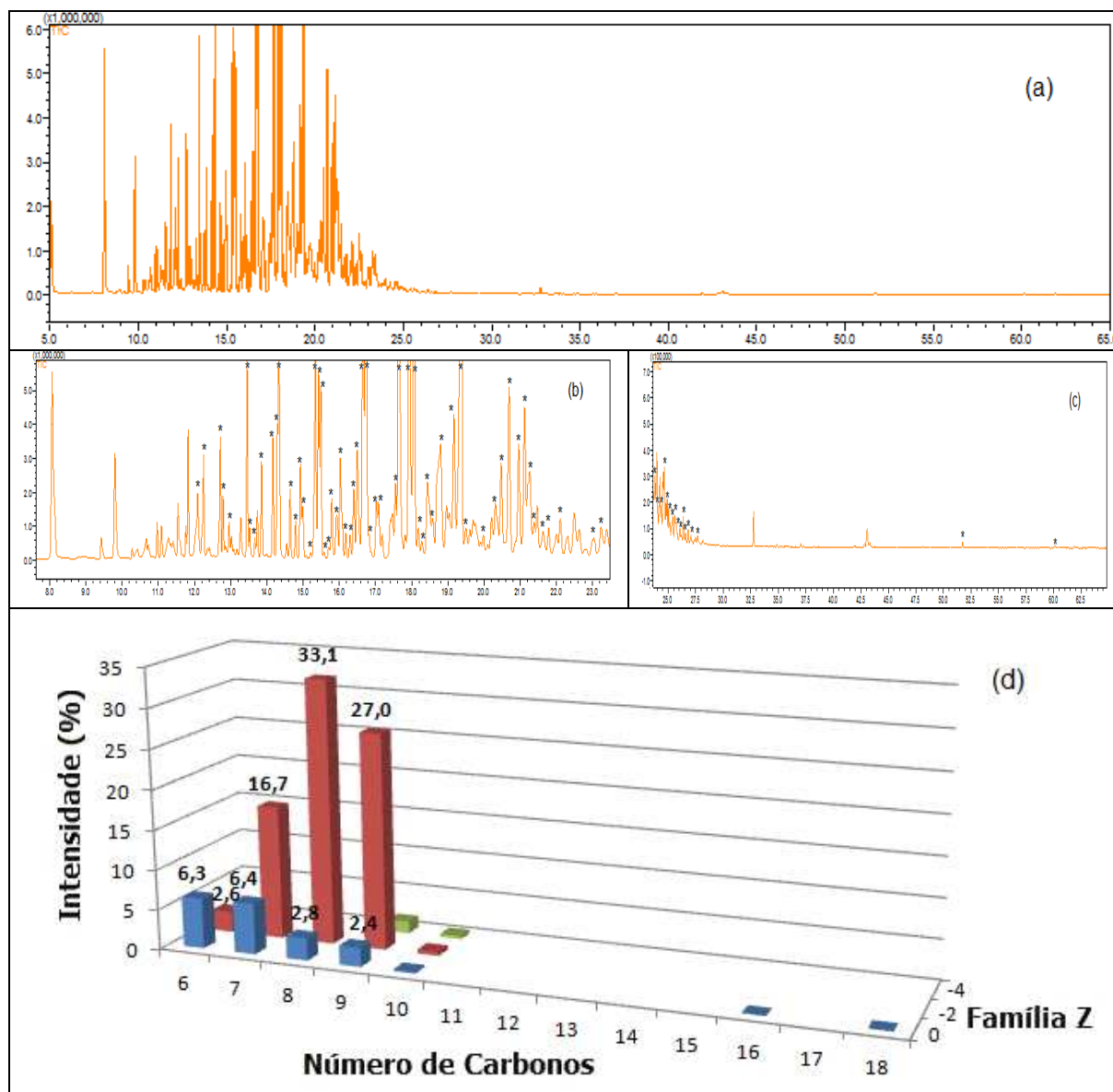


Figura 38. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 4 analisado por GC/qMS com ampliação (b) da região entre 7,6 e 23,5 minutos, ampliação (c) da região entre 23,5 e 65 minutos e distribuição de ácidos naftênicos (d) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

A Figura 39 apresenta o cromatograma no modo SIM para os íons de ácidos naftênicos alifáticos presentes no extrato orgânico obtido para esta mesma amostra, sendo detectados 38 picos cromatográficos. As três janelas de tempo apresentadas da Figura 39(a), (b) e (c) apresentam picos cromatográficos de íons que identificam moléculas de ácidos naftênicos derivatizados contendo de 6 a 18 átomos de carbono. O maior número de picos cromatográficos detectados como ácidos naftênicos alifáticos estão nos íons 173, 187, 201 e

RESULTADOS E DISCUSSÕES

215, que são característicos de moléculas de ácidos derivatizados que apresentam em sua estrutura 6, 7, 8 e 9 átomos de carbono.

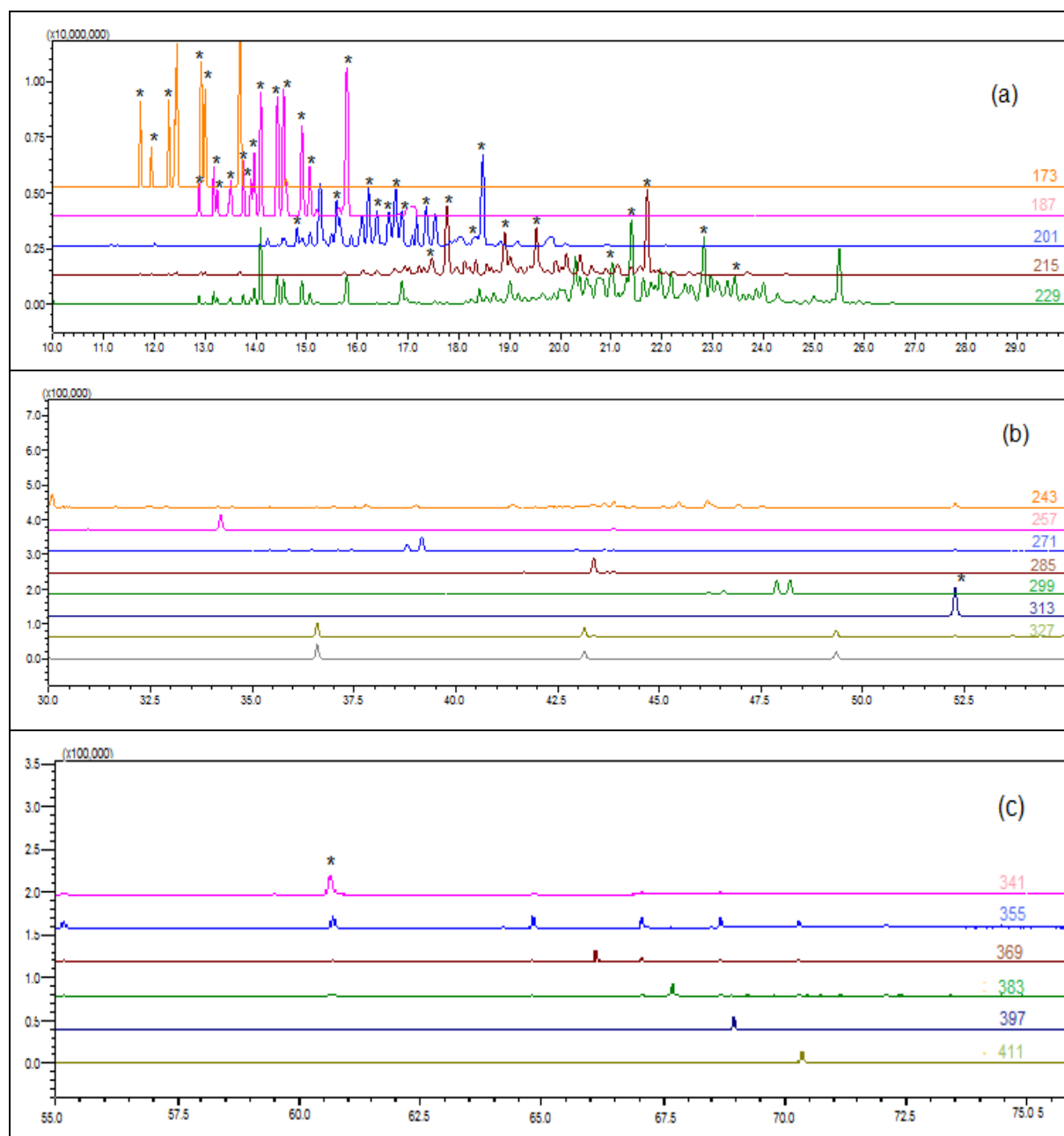


Figura 39. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos acíclicos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30,0 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 76 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

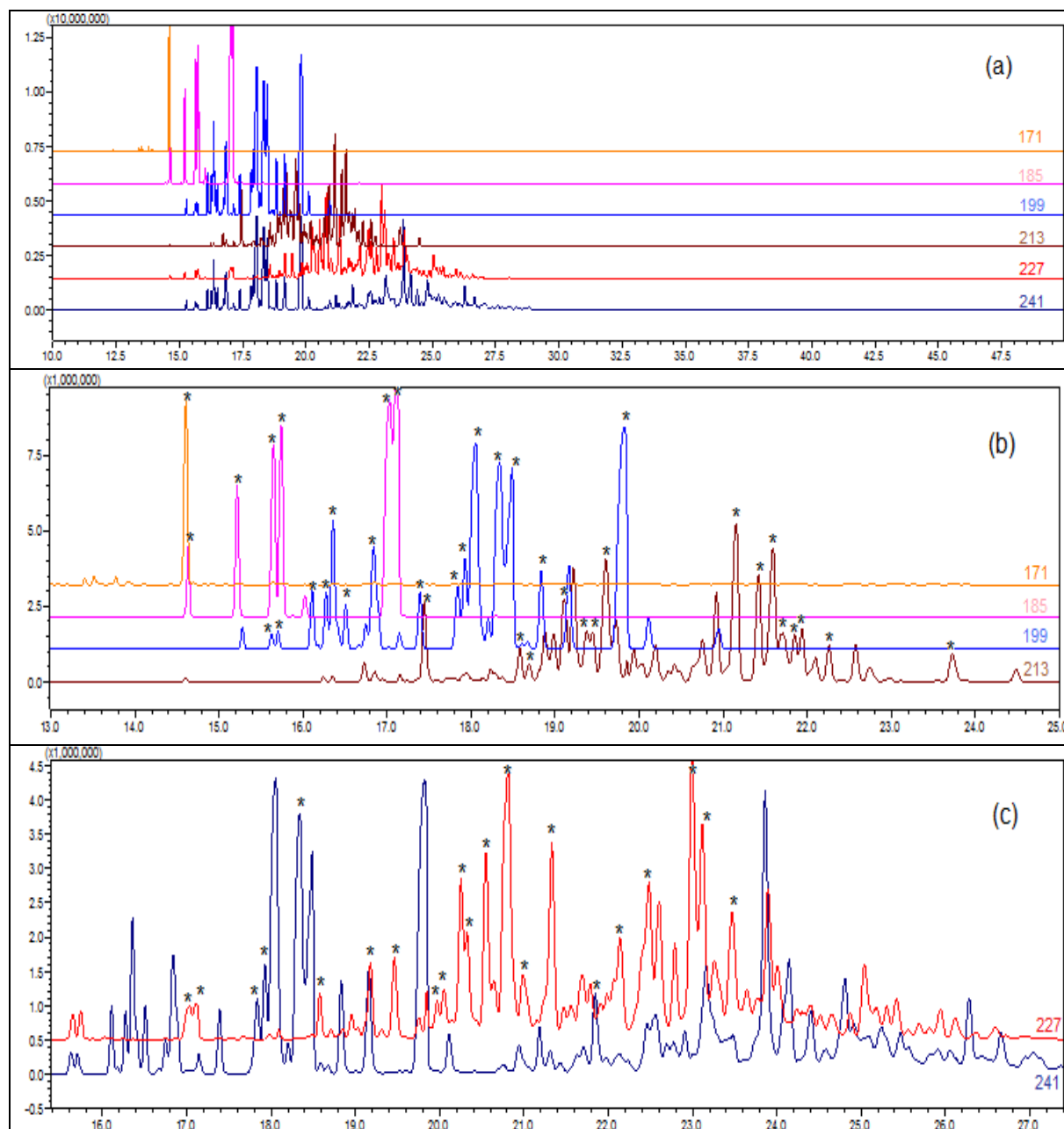


Figura 40. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalo de tempo (a) de 10 a 50,0 minutos (b) ampliação região de 10 a 25 minutos e (c) ampliação da região 15 a 28 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

Ácidos naftênicos monocíclicos presentes na amostra Água 4 podem ser observados no cromatograma de íons monitorados apresentado na Figura 40. Nesta amostra foram detectados 60 picos cromatográficos para íons característicos da família $Z = -2$ que apresentam pico cromatográfico com mesmo tempo de retenção para o íon 75. Os ácidos naftênicos monocíclicos detectados apresentam entre 6 e 11 átomos de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 41 apresenta o cromatograma do modo SIM para íons correspondentes a ácidos naftênicos bicíclicos presentes no extrato orgânico da amostra Água 4. A comparação entre os tempos de retenção do íon 75 e do íon M-57 permitiu identificar a presença de 4 ácidos naftênicos bicíclicos contendo 9, 10 átomos de carbono.

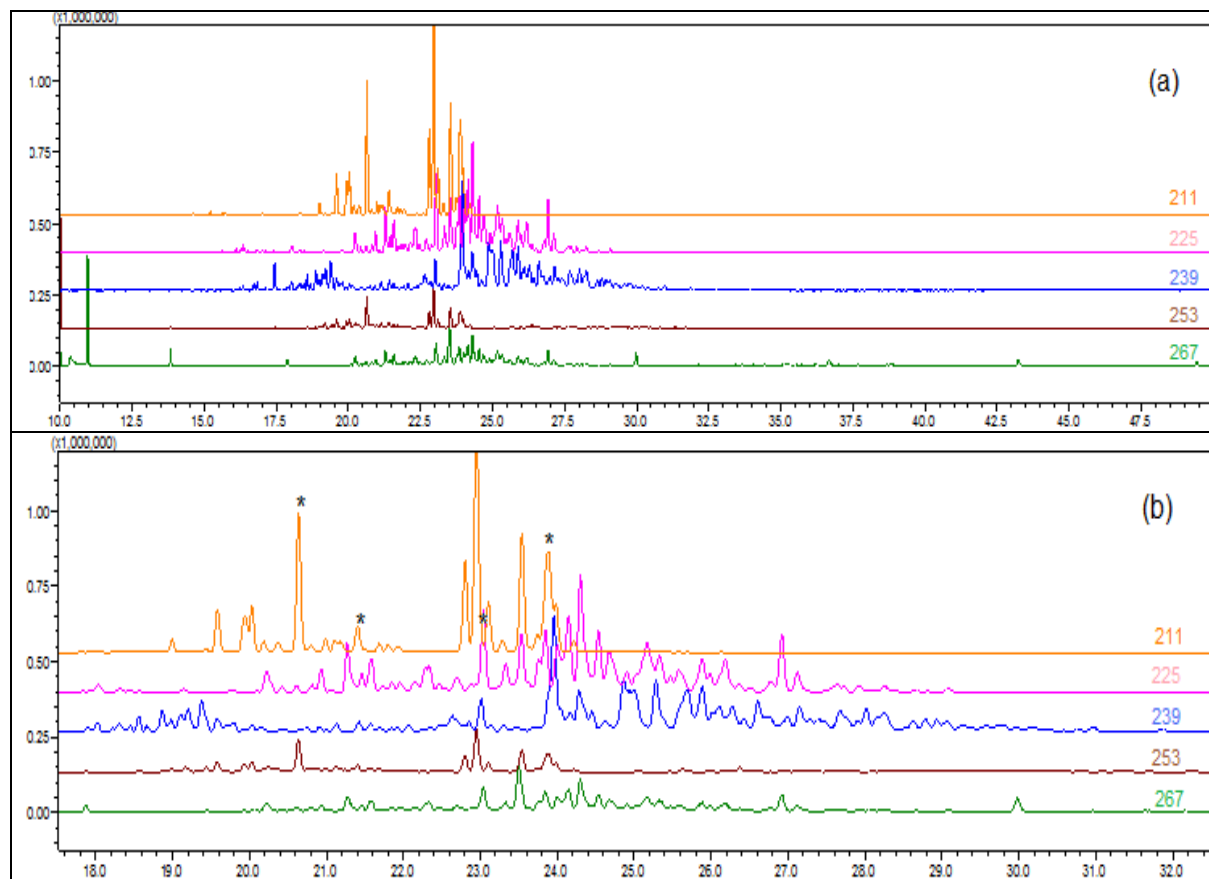


Figura 41. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 4 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 50,0 minutos em (b) ampliação da região de detecção dos íons analisados. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

As mesmas famílias Z de ácidos foram identificadas em ambos os modos de análise (SCAN e SIM). Na análise no modo SCAN foram detectados 68 picos cromatográficos para ácidos naftênicos, enquanto no modo SIM, 102 compostos foram detectados. Esta diferença deve-se, principalmente, aos ácidos alifáticos e monocíclicos. Nesta amostra os ácidos naftênicos apresentam em sua maior parte cadeia de 6 a 10 átomos de carbono, os quais eluem na região inicial do cromatograma. É possível observar na Figura 38(a) que esta região apresenta um grande número de picos cromatográficos, o que pode reduzir a capacidade de detecção do equipamento por comprometimento da sensibilidade em relação à intensidade de

RESULTADOS E DISCUSSÕES

alguns dos compostos presentes nessa região e também pela qualidade de espectro de massas em função das co-eluições.

A Figura 42 apresenta o cromatograma no modo SCAN para a análise da fração orgânica extraída da amostra Água 5, ampliações do cromatograma SCAN e, gráfico de barras apresentando as áreas percentuais para cada grupo de isômeros de ácidos naftênicos em sua família Z. Na amostra Água 5 foram detectados 19 ácidos naftênicos com cadeias carbônicas apresentando entre 6 e 22 átomos, sendo estes 14 alifáticos ($Z=0$) e 5 monocíclicos ($Z=-2$).

A classe de compostos majoritários foi a de ácidos alifáticos representando 66,83% dos ácidos naftênicos detectados na amostra, enquanto os compostos monocíclicos representaram 33,17%. Os ácidos alifáticos C6 e C7 e os ácidos monocíclicos C6 são observados como as maiores áreas percentuais e representam 29,38%, 16,70% e 24,79% dos ácidos presentes na amostra, respectivamente.

A Figura 43 apresenta o cromatograma no modo SIM para os íons correspondentes a ácidos naftênicos alifáticos presentes no extrato orgânico derivatizado da amostra Água 5. Picos cromatográficos foram considerados ácidos naftênicos quando apresentaram picos cromatográficos com mesmo tempo de retenção para o íon M-57 e íon 75. Foram detectados ácidos naftênicos alifáticos que apresentam entre 6 e 21 átomos de carbono.

Na Figura 44 é apresentado o cromatograma da amostra Água 5 no modo SIM analisado em três intervalos de tempo, cada um contendo um grupo de íons (M-57) usados para identificar ácidos naftênicos da família $Z=-2$. Os ácidos naftênicos monocíclicos detectados nesta amostra apresentam estruturas contendo de 6 a 18 átomos de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

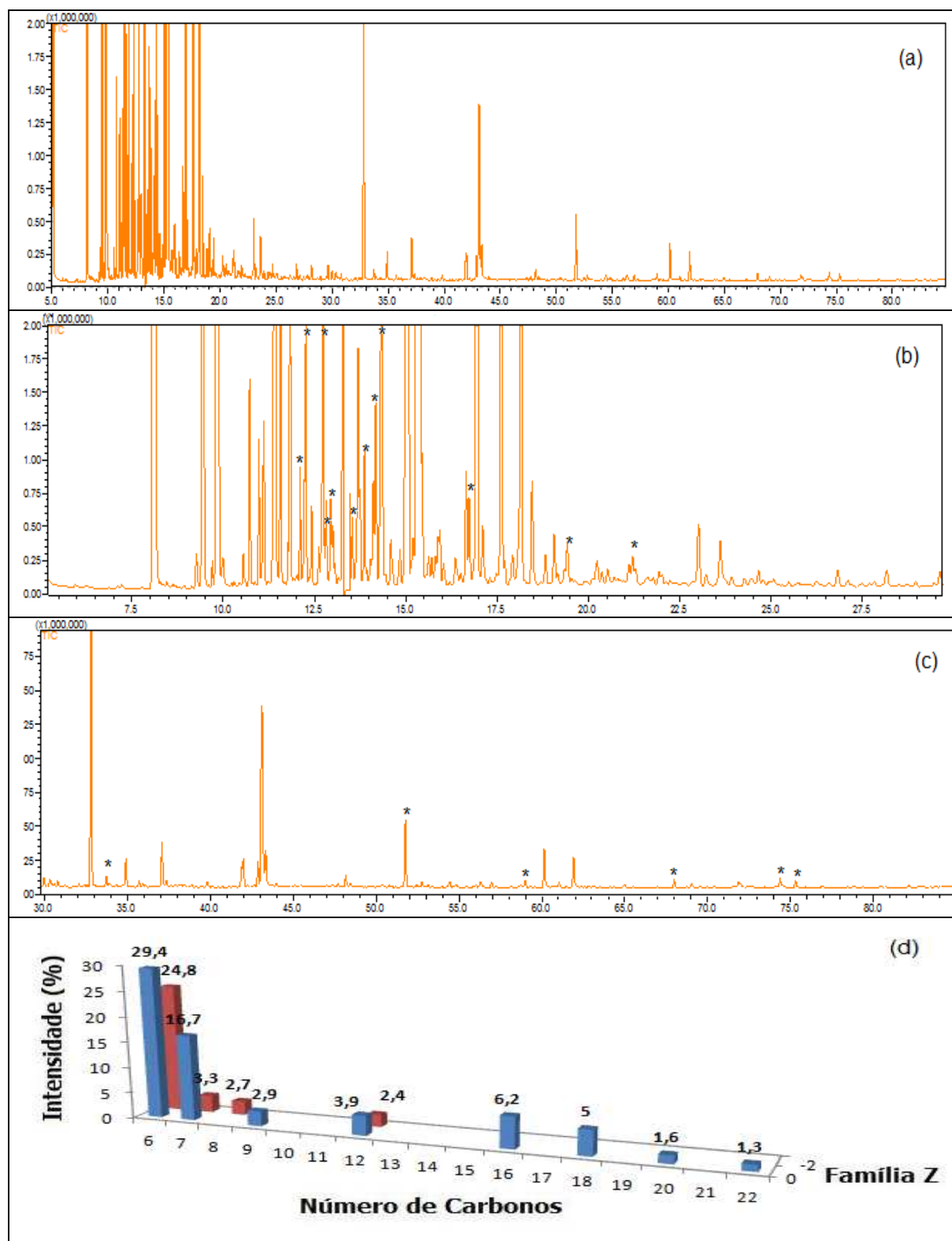


Figura 42. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 5 analisado por GC/qMS, ampliação (b) da região entre 5 e 30 minutos, ampliação (c) da região entre 30 e 85 minutos e distribuição de ácidos naftênicos (d) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a porcentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

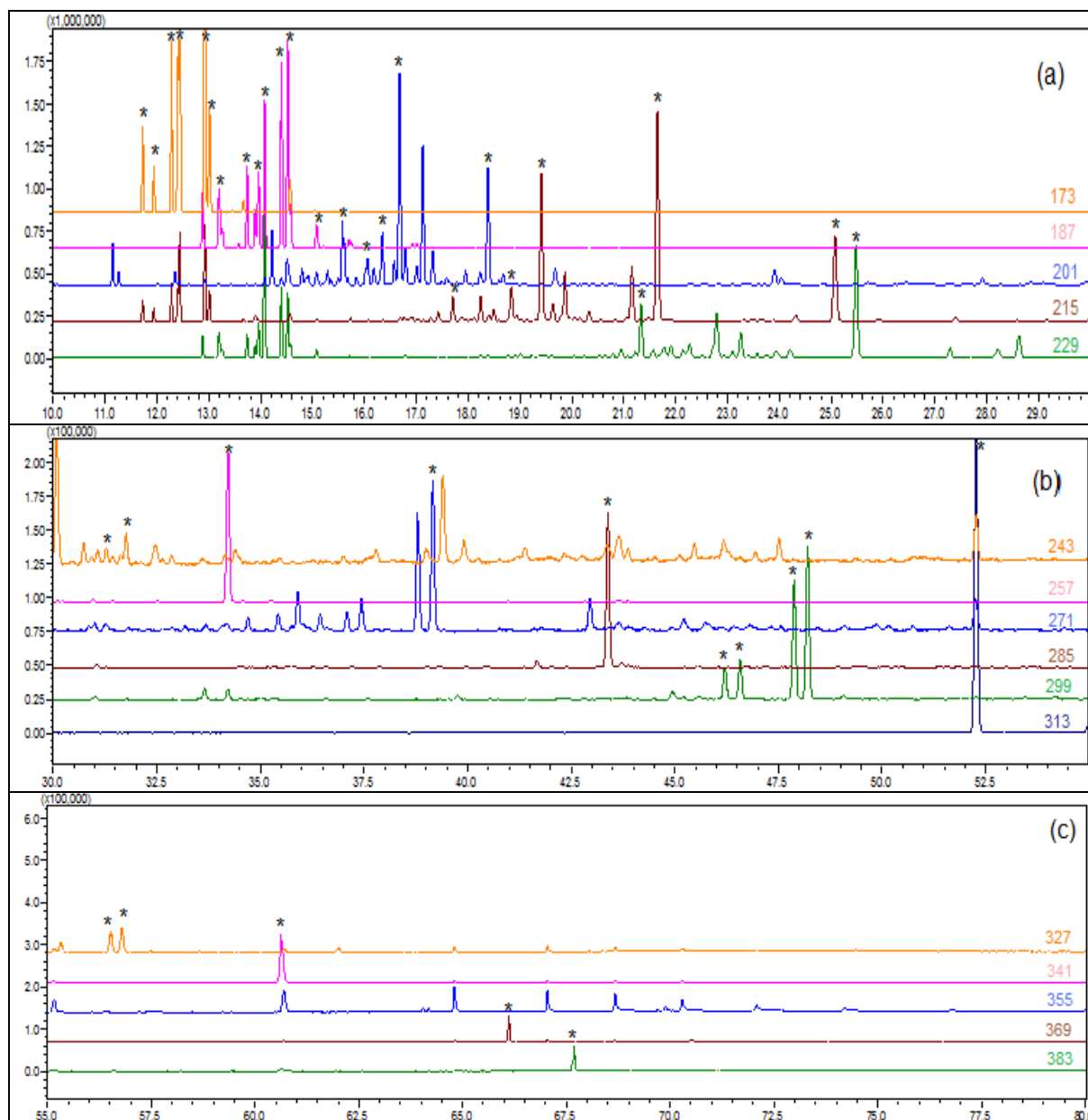


Figura 43. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 80 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

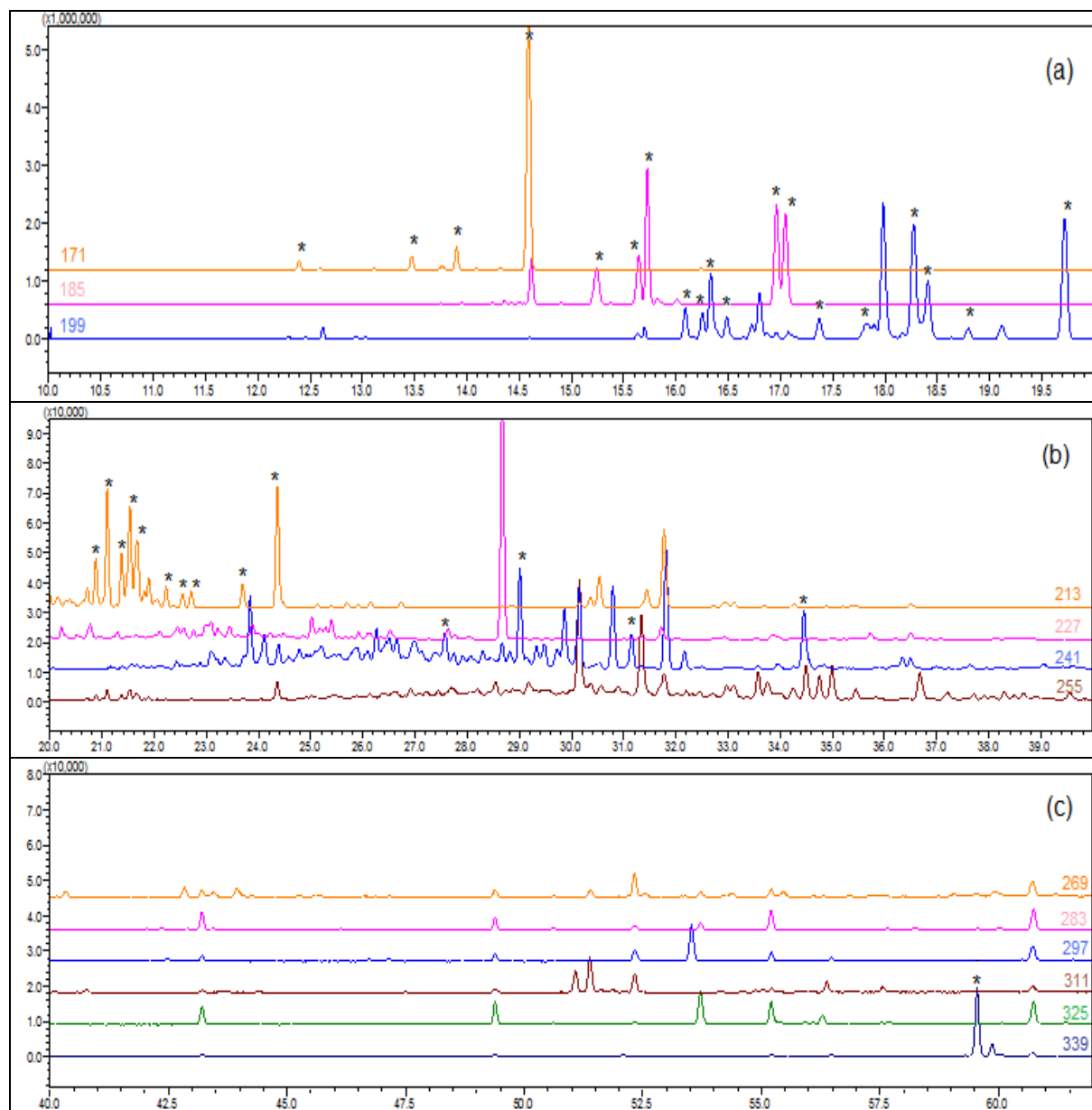


Figura 44. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 20 minutos (b) de 20 a 40 minutos (c) de 40 a 62 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

Na Figura 45 são apresentados os cromatogramas no modo SIM para íons que identificam a fragmentação de ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes na amostra Água 5. A comparação de presença de pico cromatográfico proveniente de íon 75 e M-57 para $Z = -4$ permitiu a identificação de 16 picos com perfil de ácidos naftênicos bicíclicos. As estruturas encontradas apresentam entre 9 e 17 átomos de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando comparados os resultados obtidos nos dois modos de análise (SCAN/SIM) para os ácidos alifáticos, constatou-se que o modo SIM detectou um número de picos bem superior ao modo SCAN. Foram detectados 14 compostos no modo SCAN e 40 no modo SIM. A diferença no número de compostos detectados pode ser justificada pela observação da região de eluição destes compostos e por sua baixa intensidade de sinal. Grande parte dos ácidos naftênicos detectados no modo SIM eluem na região inicial do cromatograma, além disso, muitos dos picos cromatográficos detectados no modo SIM estão em baixa intensidade. A soma desses fatores provavelmente é a maior responsável pela diferença encontrada. Para os ácidos monocíclicos a mesma explicação se aplica, uma vez que os compostos ácidos detectados encontram-se praticamente todos na região inicial do cromatograma. No modo SCAN foram detectados 5 compostos e no modo SIM 34. Os ácidos naftênicos bicíclicos não foram detectados na análise cromatográfica no modo SCAN, a análise no modo SIM detectou a presença de 16 ácidos. Praticamente todos os picos cromatográficos detectados apresentaram baixa intensidade de sinal.

A Figura 46 apresenta o cromatograma no modo SCAN para a análise da fração orgânica extraída da amostra Água 6, ampliações do cromatograma SCAN e, gráfico de barras apresentando as áreas percentuais para cada grupo de isômeros de ácidos naftênicos em sua família Z.

A análise cromatográfica no modo SCAN da amostra Água 6 detectou 9 picos cromatográficos de ácidos naftênicos, sendo todos eles correspondes a ácidos bicíclicos ($Z = 4$). Entre os ácidos naftênicos detectados estão: 3 ácidos C9, 4 ácidos C10 e 2 ácidos C11, representando 26,72%, 28,96% e 44,32% dos ácidos presentes na amostra, respectivamente. Todos os picos detectados referentes aos compostos de interesse estão em baixa intensidade, como pode ser constatada na ampliação do cromatograma apresentado na Figura 46(b), essa ampliação corresponde à região em destaque na Figura 46(a). Vale destacar que mesmo em baixa intensidade os compostos detectados apresentam espectros de massa com grande qualidade espectral e perfil de fragmentação característico de um espectro de massas de ácido naftênico derivatizado com MTBDSTFA. Um exemplo de espectro de massas identificado para um pico cromatográfico detectado nessa amostra pode ser visualizado na Figura 46(b).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

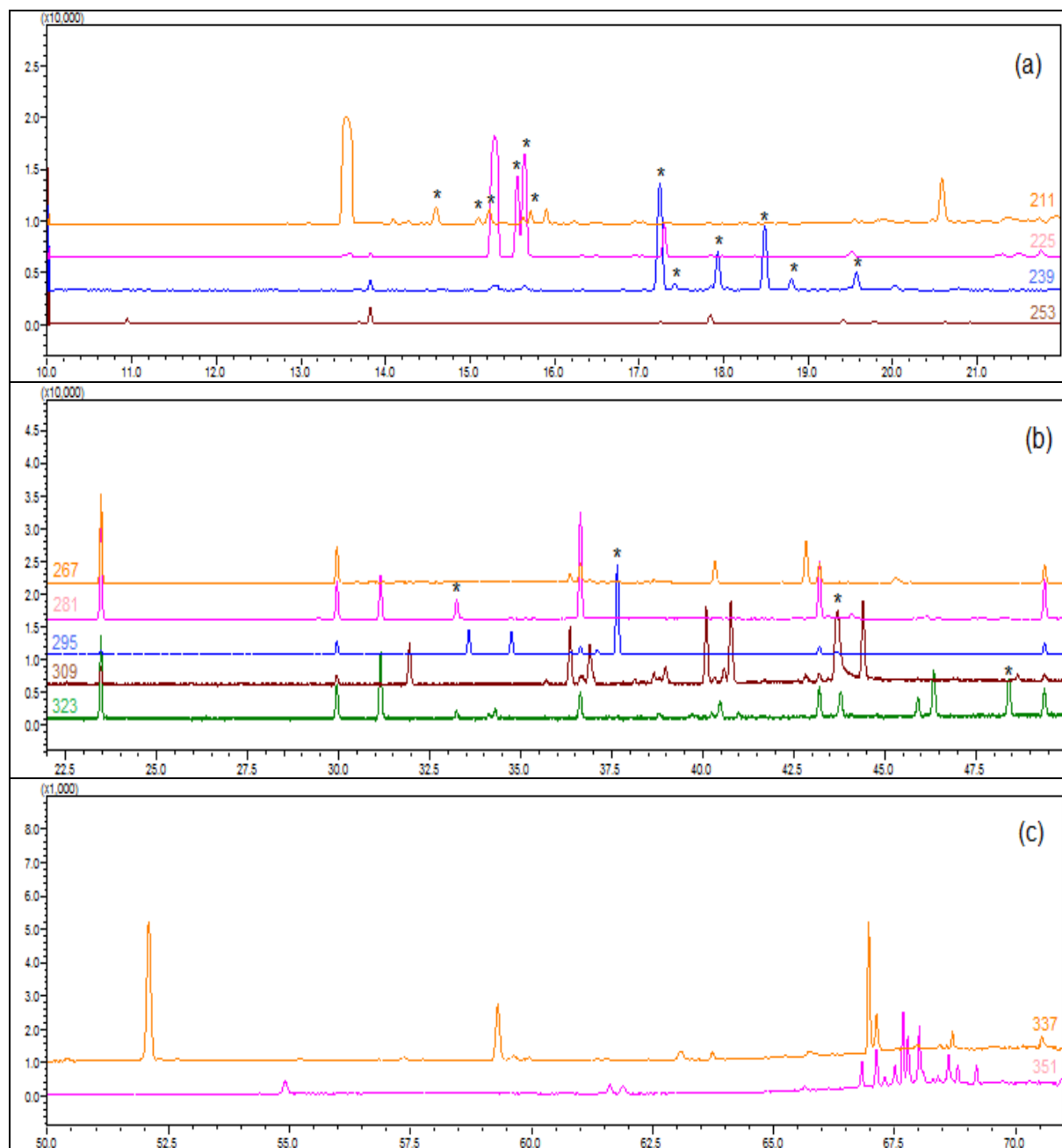


Figura 45. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 5 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 22 minutos (b) de 22 a 50 minutos (c) de 50 a 71 minutos. *Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.* (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

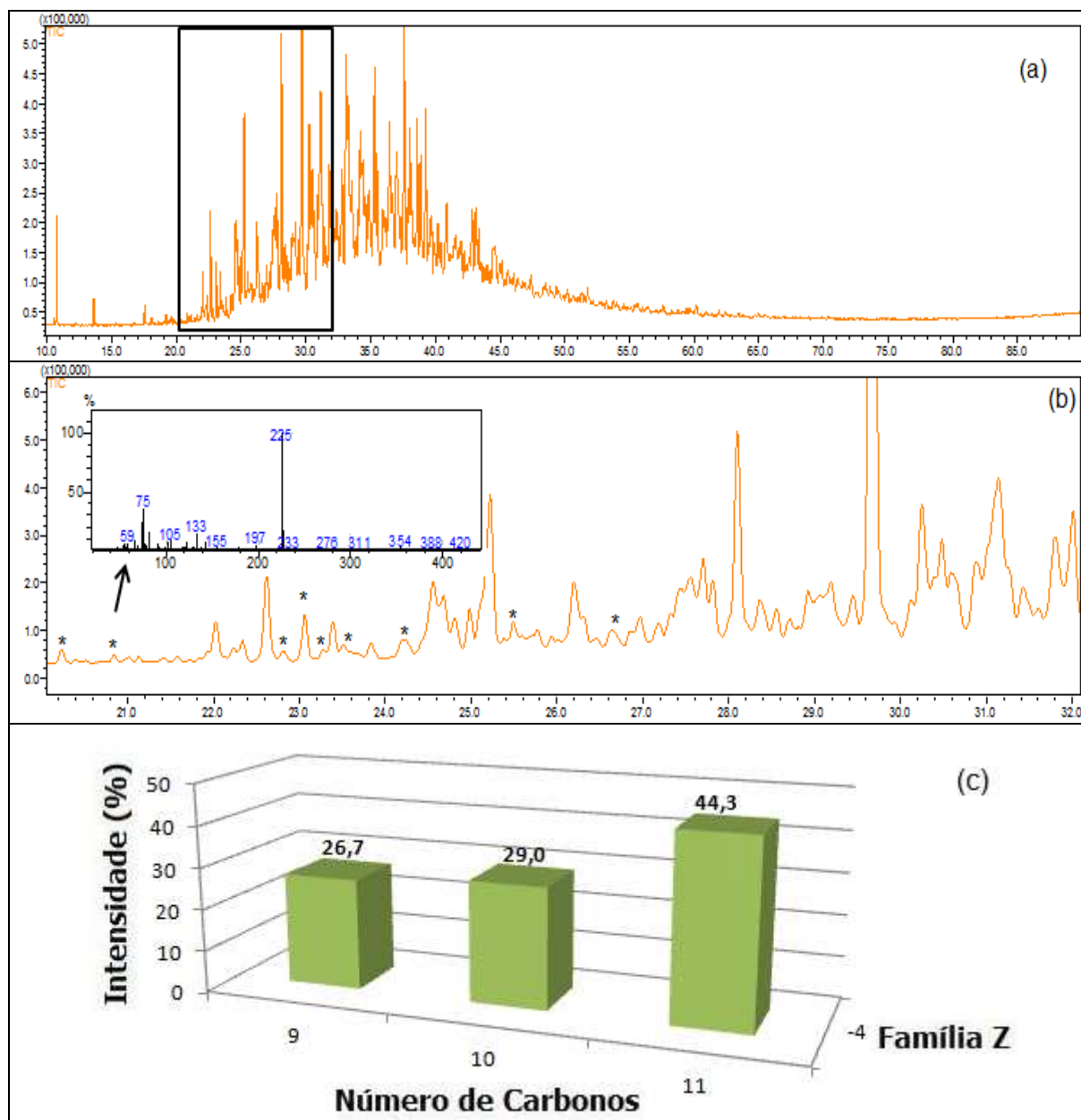


Figura 46. Cromatograma no modo SCAN (a) para o extrato orgânico da amostra Água 6 analisado por GC/qMS, ampliação (b) da região entre 20 e 32 minutos e espectro de massas de um dos ácidos naftênicos detectados na amostra e distribuição de ácidos naftênicos (c) presentes na mesma baseado no número de átomos de carbono em cada família Z. As barras expressam a porcentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

A análise cromatográfica da amostra Água 6 no modo SIM detectou a presença de ácidos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos ($Z = 0, -2, -4$). A Figura 47 apresenta o cromatograma em três diferentes intervalos de tempo e íons selecionados característicos de ácidos alifáticos. A análise no modo SIM permitiu a detecção de 9 picos cromatográficos característicos de ácidos da família $Z = 0$. Os picos cromatográficos detectados pertencem a

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ácidos C7 e C10-C12, sendo que, 5 dos 9 ácidos naftênicos detectados na amostra são ácidos que apresentam em sua fórmula molecular 12 átomos de carbono.

A Figura 48 apresenta o cromatograma com íons selecionados para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$). Nessa análise foi detectada a presença de 27 picos cromatográficos que apresentam entre 7 e 11 átomos de carbono.

A Figura 49 apresenta um cromatograma de íons monitorados com duas janelas de tempo, Figura 49(a) e (b). A Figura 49(a1) e (a2) apresenta a separação dos íons da Figura 49(a) em dois cromatogramas para melhor visualização dos picos cromatográficos relacionados como ácidos naftênicos. Na amostra Água 6 foram detectados 33 ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$), com cadeia carbônicas de C9 a C12, onde 18 picos dos 33 detectados apresentam 10 átomos de carbono.

A comparação dos resultados encontrados nas análises da amostra Água 6, no modo SIM e SCAN, demonstrou que a análise no modo SIM detectou um número de moléculas superior ao observado no modo SCAN. Nesta amostra o modo SCAN detectou 9 compostos, todos pertencentes a ácidos naftênicos bicíclicos, na análise no modo SIM foram detectados 72 picos cromatográficos, sendo esses relacionados a ácidos naftênicos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos. Todos os compostos detectados no modo SIM apresentaram baixa intensidade de sinal, indicando que a baixa concentração desses ácidos na amostra é responsável pela não-deteccção de um número maior de ácidos naftênicos no modo SCAN.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

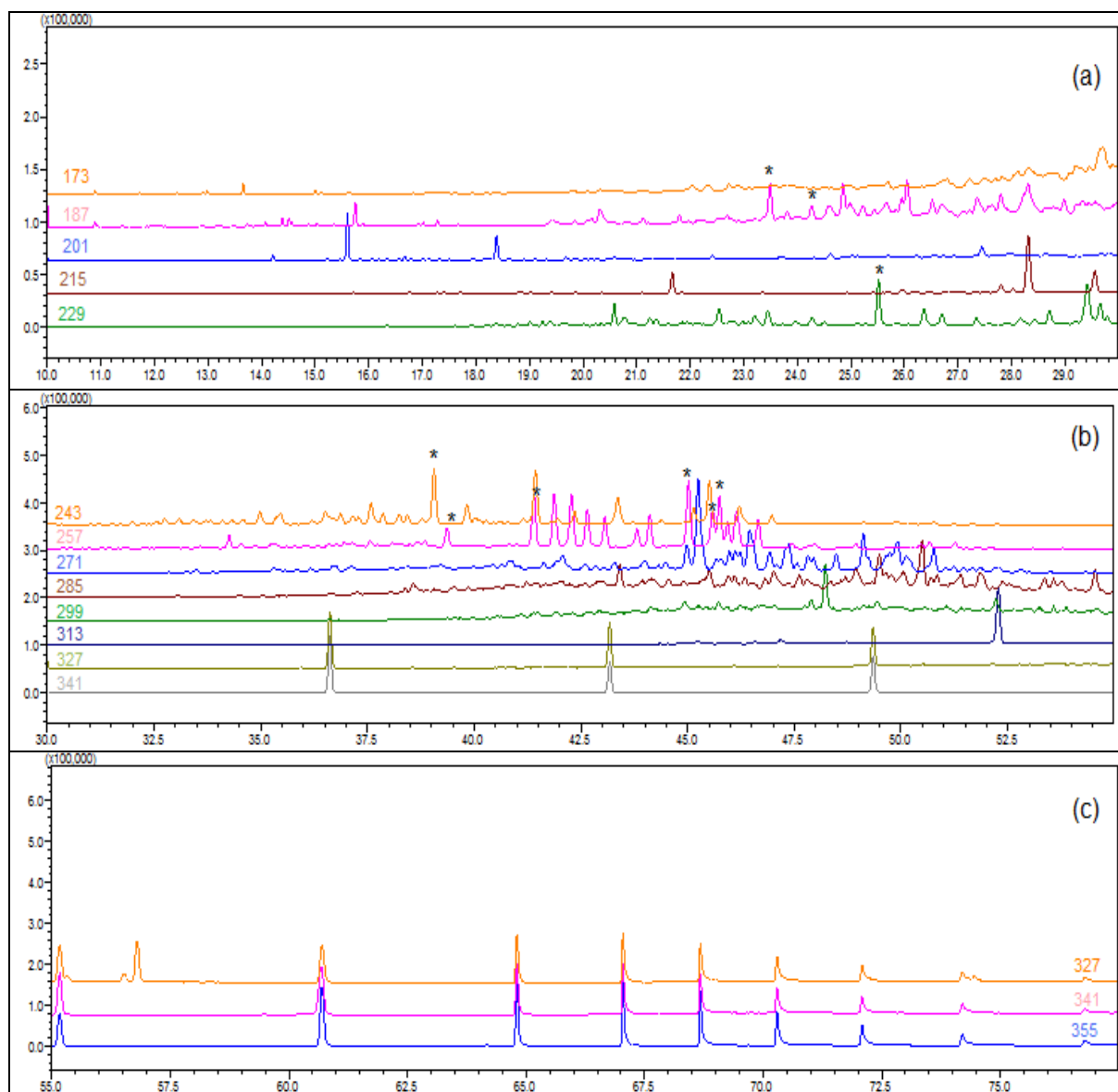


Figura 47. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 55 minutos (c) de 55 a 77,5 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

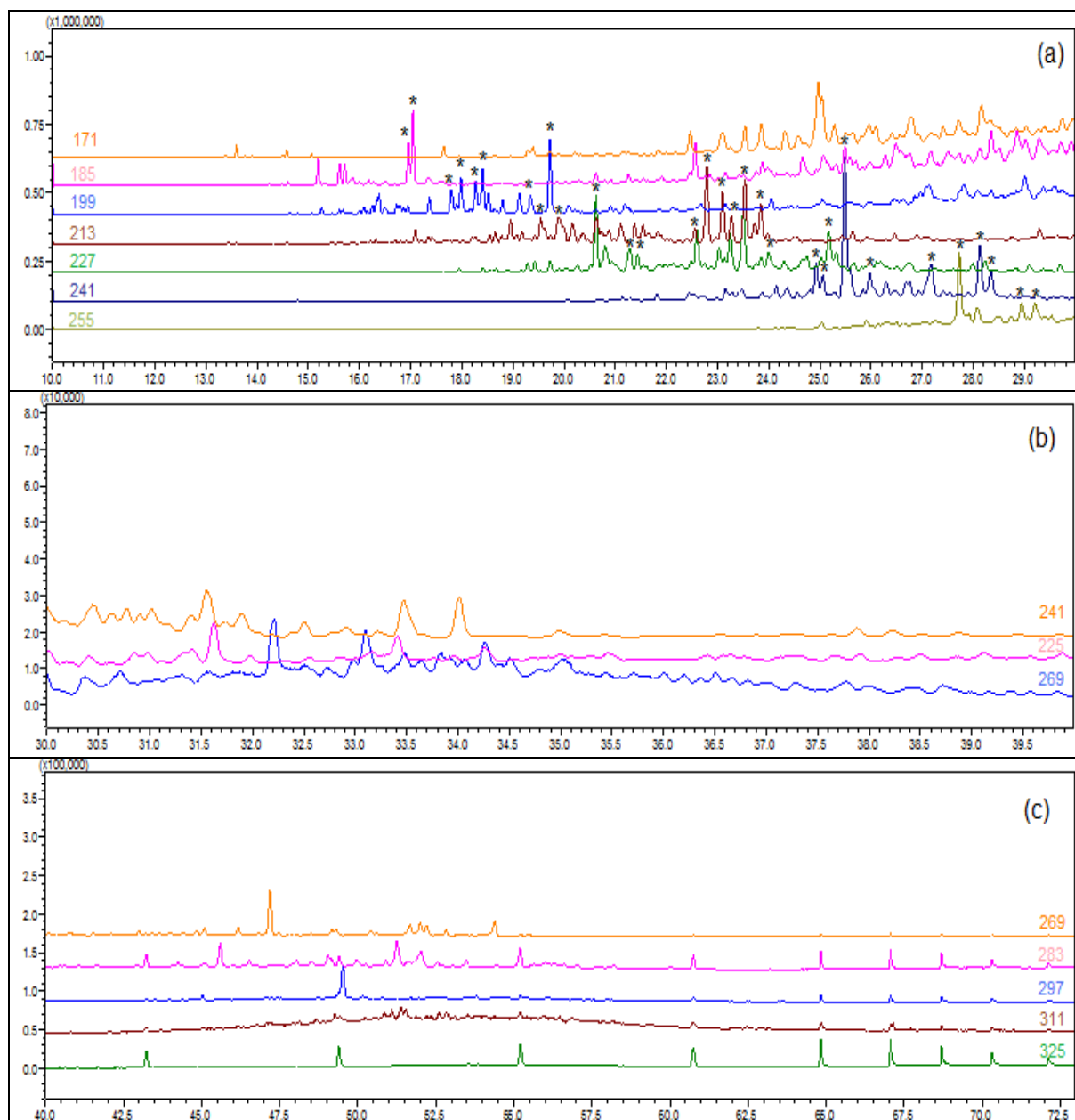


Figura 48. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z = -2$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 40 minutos (c) de 40 a 73 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

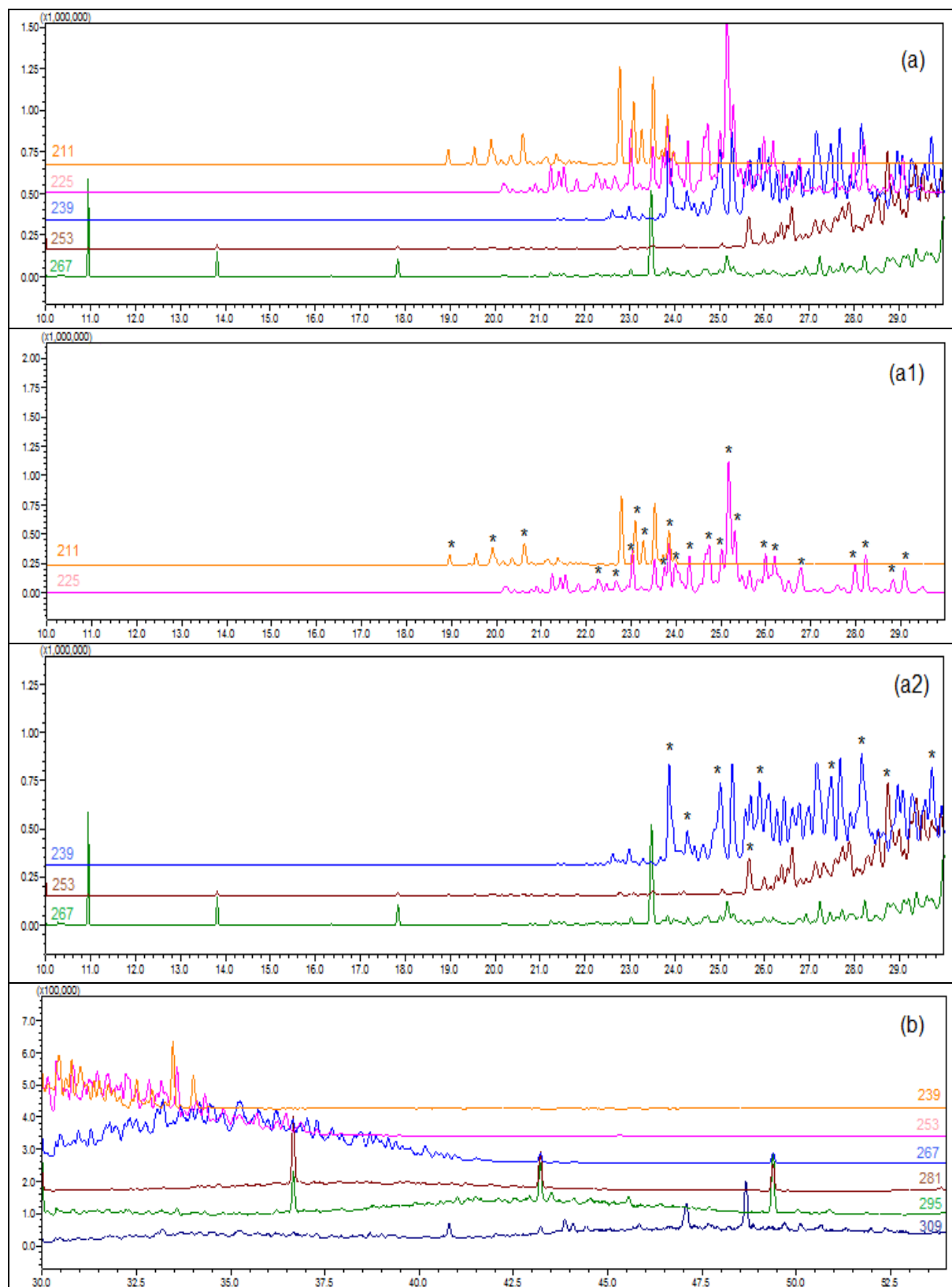


Figura 49. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes no extrato orgânico da amostra Água 6 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos, (a1)(a2) separação dos íons do cromatograma(a), (b) de 30 a 54 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas amostras aquosas confirmam o que a literatura apresenta sobre as diferenças entre o modo SCAN e modo SIM. O emprego do modo SIM aumenta a seletividade porque íons indesejados são filtrados, a sensibilidade pode aumentar em até 100 vezes, dependendo dos ajustes feitos no equipamento. Um fator importante a ser considerado quando for realizada a escolha do modo de análise é que o uso do modo SIM pode atuar como uma ferramenta adicional para eliminar interferentes da matriz quando necessários.^{132,133}

5.2.3. Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS

A amostra Água 1 (extrato obtido a partir da amostra aquosa) foi usada para o desenvolvimento da metodologia para estudo via GC×GC/TOF-MS das demais amostras aquosas. Na Figura 50 são apresentadas as várias etapas do processamento dos dados de GC×GC para esta amostra. A Figura 50(a) apresenta o cromatograma de íons totais (TIC- *total ion chromatogram*). Nesse diagrama de cores a amostra processada pode ser visualizada com todos os picos cromatográficos detectados, os quais estão representados pelos pontos pretos. A Figura 50(b) apresenta um cromatograma de íon analítico (AIC – *analytical ion chromatogram*), neste diagrama de cores são apagados da Tabela de Picos todos os picos cromatográficos integrados que não fazem parte dos compostos de interesse. O AIC atua como um filtro onde é gerado apenas um sinal que tenha significado analítico para os dados processados.¹⁰⁷ Nessa mesma imagem foi feita uma classificação dos ácidos naftênicos de acordo com a família Z e o número de carbonos, sendo cada família representada por uma cor. A família Z= 0 é destacada pelas regiões circuladas em vermelho, Z= -2 em amarelo e Z= -4 em rosa. A Figura 50(c) apresenta o diagrama 3D gerado a partir do diagrama AIC. Na Figura 50(d) os tempos de retenção das duas dimensões (tr 1D e tr 2D) foram plotados em um gráfico de dispersão obtido no programa Excel (Microsoft Excel^{MR}). Nessa imagem o gráfico de dispersão representa a distribuição no espaço de separação das famílias Z= 0, -2 e -4 detectadas na amostra analisada. O mesmo tratamento de dados foi aplicado aos demais extratos de amostras aquosas.

A Tabela XI apresenta os dados de área percentual (calculada pelo método de normalização de área) e o número de ácidos encontrados para cada valor de Z e número de carbonos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

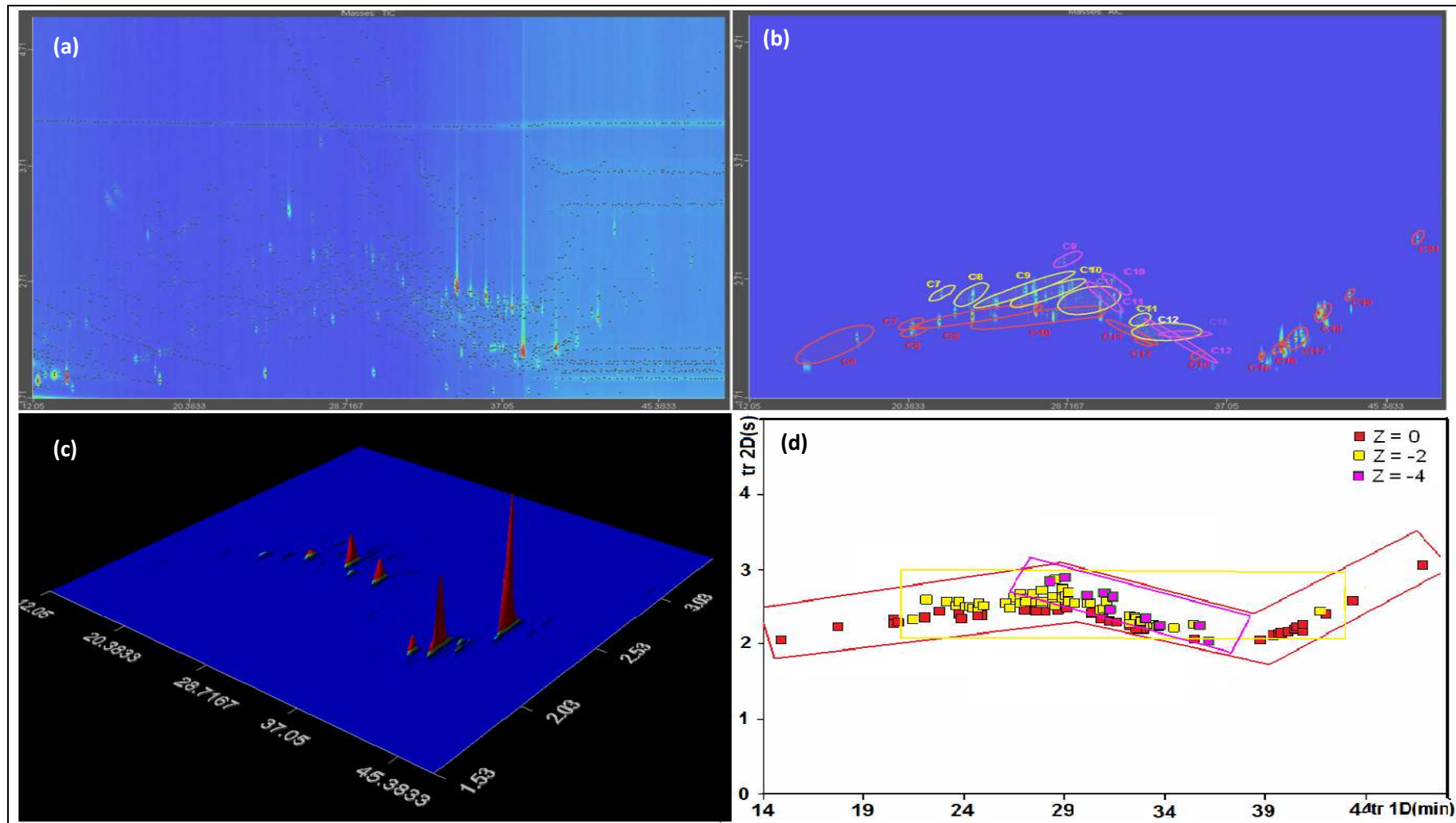


Figura 50. Diagrama de cores da amostra Água 1 analisada por GCxGC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores TIC. (b) Diagrama de cores AIC com regiões de classificações das famílias $Z=0$, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono. (c) Diagrama 3D gerado a partir do diagrama AIC. (d) Gráfico de dispersão representando a distribuição das famílias $Z=0$, -2 e -4 no espaço de separação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela XI. Área percentual e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados em amostras de água analisada por GC×GC/TOF-MS.

n C \ Z	Água 1			Água 2			Água 3			Água 4			Água 5			Água 6		
	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	
C6	0,80			27,86		0,03			2,46	2,83		25,83	22,41		0,00	0,01		
	(2)(*)			(3)		(1)			(3)	(7)		(10)	(6)		(2)	(2)		
C7	0,19	0,07		5,61	27,35	0,08	3,55		6,03	14,68		23,98	12,18		0,02	0,01		
	(1)	(1)		(1)	(2)	(1)	(3)		(13)	(16)		(8)	(8)		(2)	(2)		
C8	1,89	0,52		14,87		0,23	21,59		8,13	30,09		1,44	2,15		0,05	0,08		
	(2)	(3)		(1)		(3)	(10)		(14)	(21)		(10)	(12)		(4)	(10)		
C9	4,90	3,97	0,23	7,96		0,74	16,82	7,46	1,76	23,19	2,66	0,57	0,76	0,11	0,03	0,11	4,40	
	(6)	(14)	(2)	(1)		(4)	(12)	(10)	(13)	(26)	(11)	(9)	(12)	(4)	(1)	(10)	(14)	
C10	5,47	4,97	0,92	6,23		0,35	11,26	7,34	0,30	5,39	0,00	0,37	0,31	0,13		1,24	11,42	
	(8)	(9)	(2)	(1)		(3)	(16)	(6)	(9)	(26)	(20)	(9)	(11)	(2)		(13)	(19)	
C11	1,13	6,11	0,96			0,03	5,34			0,81	0,00	0,06	0,09	0,10	0,07	5,74	25,94	
	(5)	(13)	(2)			(1)	(10)			(12)	(1)	(5)	(6)	(2)	(1)	(14)	(14)	
C12	0,04	4,99	0,99			0,45	1,59	5,67	0,00		0,00	0,26			17,31	0,08	13,35	
	(1)	(7)	(2)			(1)	(4)	(2)	(1)		(1)	(2)			(9)	(1)	(11)	
C13	0,29		0,58			0,54		6,37				0,06	0,03	0,60	9,15		2,06	
	(1)		(2)			(2)		(5)				(1)	(1)	(1)	(5)		(5)	
C14									0,01			0,17		6,10	4,55	0,06	3,77	
									(1)			(2)		(6)	(3)	(1)	(9)	
C15	5,85											0,22			0,28			
	(1)											(3)			(2)			
C16	28,72					2,73			0,03			1,14			0,18			
	(3)					(1)			(2)			(1)			(3)			

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela XI:

Z n C	Água 1			Água 2			Água 3			Água 4			Água 5			Água 6		
	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	Z= 0	Z= -2	Z= -4	
	9,80					3,06			0,00			0,34			0,05			
C17	(5)					(3)			(1)			(3)			(1)			
	13,46	2,32		10,11		1,68	0,62		0,01	0,00		0,37	0,12	0,02	0,03			
C18	(1)	(1)		(1)		(1)	(1)		(1)	(1)		(1)	(1)	(1)	(1)			
	0,70					0,65	0,67					0,04						
C19	(1)					(1)	(1)					(1)						
						0,29			0,00			0,06						
C20						(1)			(1)			(1)						
	0,15					0,85												
C21	(1)					(1)												
	73,23	22,95	3,68	72,65	27,35	11,71	61,44	26,84	18,73	76,99	2,66	54,91	38,05	7,06	31,72	7,33	60,94	
Parcial	(38)	(48)	(9)	(9)	(2)	(24)	(57)	(23)	(59)	(109)	(13)	(66)	(57)	(16)	(34)	(53)	(72)	
Total	99,86 (94)			100,00(11)			99,99(104)			98,38(181)			100,02 (139)			99,99 (159)		

(*) somatório de área percentual (nº de picos detectados).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 51 a 56 apresentam os diagramas gerados a partir da análise por GC×GC/TOF-MS para cada um dos 6 extratos orgânicos obtidos a partir das amostras aquosas. Nestas mesmas figuras está apresentado o gráfico de barras correspondente aos resultados relacionados à área percentual e ao número de ácidos detectados para cada família Z e seus diferentes átomos de carbono.

Na amostra Água 1 (Figura 51) foram detectados 94 ácidos naftênicos, sendo esses 38 ácidos alifáticos, 48 monocíclicos e 9 bicíclicos, estes representam 73,23%, 22,95% e 3,68% da área normalizada do total de ácidos naftênicos detectados, respectivamente. A família mais representativa é a $Z=0$, onde os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 21 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 16 átomos de carbono, representando 28,72% da amostra. Na família $Z=-2$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 7 a 18 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos monocíclicos com 11 átomos de carbono, representando 6,11% da amostra. Na família $Z=-4$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 9 a 13 átomos de carbono e todos os ácidos aparecem em baixa intensidade.

Na amostra Água 2 (Figura 52) foram detectados 11 ácidos naftênicos (9 alifáticos e 2 monocíclicos), representando 72,65% e 27,35% da área normalizada do total de ácidos naftênicos detectados, respectivamente. A família $Z=0$ é mais representativa, com ácidos naftênicos distribuídos entre compostos de 6 a 18 átomos de carbono, com picos de maior intensidade para os isômeros com 6 átomos de carbono (27,86% da amostra). Na família $Z=-2$ os ácidos naftênicos detectados apresentam 7 átomos de carbono.

Na amostra Água 3 (Figura 53) foram detectados 104 ácidos naftênicos (24 ácidos alifáticos, 57 monocíclicos e 23 bicíclicos, representando 11,71%, 61,44% e 26,84% da área normalizada, respectivamente). A família mais representativa é a $Z=-2$, onde os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 7 a 19 átomos de carbono e os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos monocíclicos com 8 átomos de carbono, representando 21,59% da amostra. Na família $Z=0$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos de 6 a 21 átomos de carbono, com maior intensidade para os ácidos alifáticos com 17 átomos de carbono (3,06% da amostra). Na família $Z=-4$ os ácidos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

naftênicos mais representativos apresentam 9 e 10 átomos de carbono, representando 7,46% e 7,34%, respectivamente.

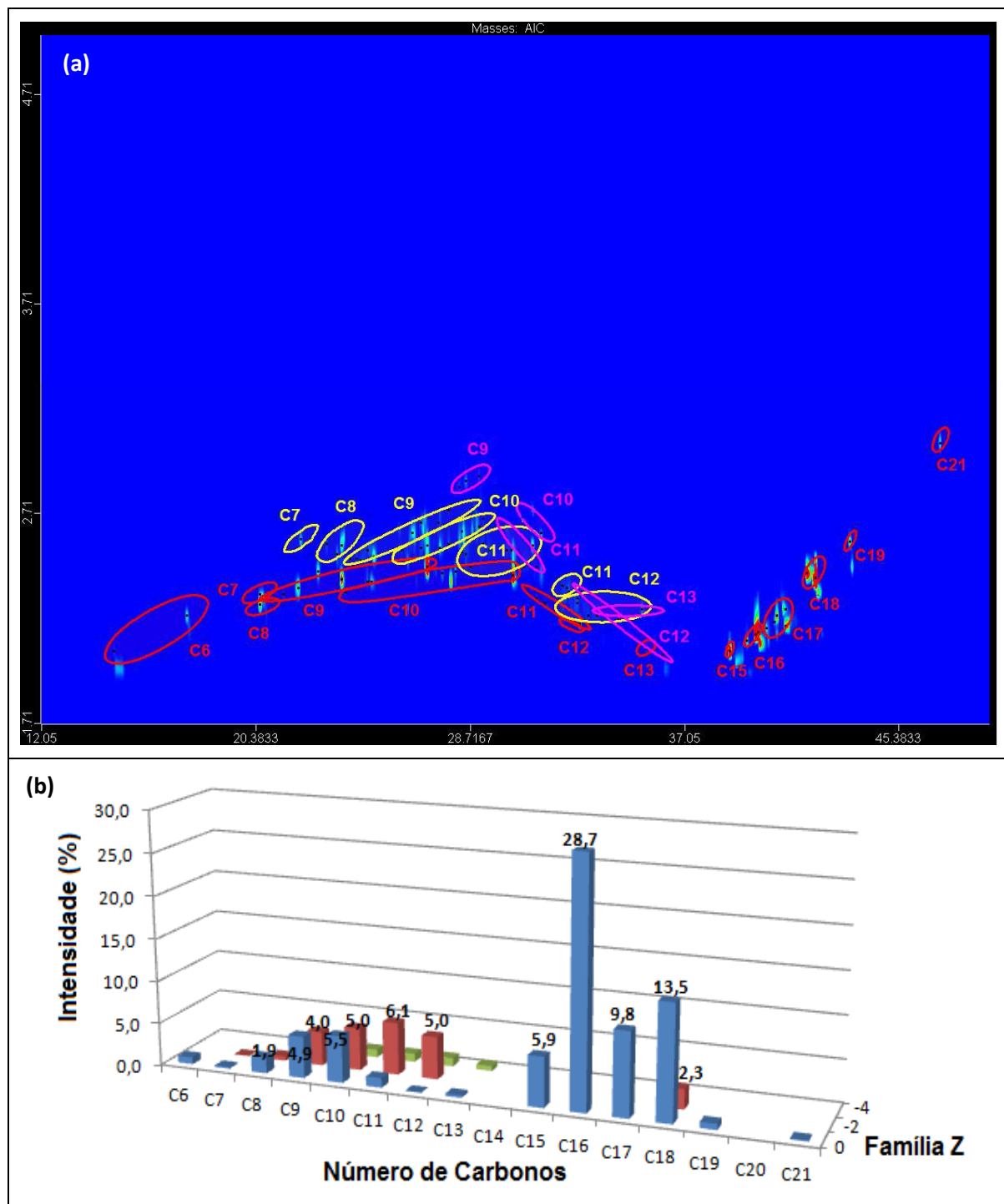


Figura 51. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias Z= 0, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 1 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família Z= 0, amarelo Z= -2 e rosa Z= -4. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

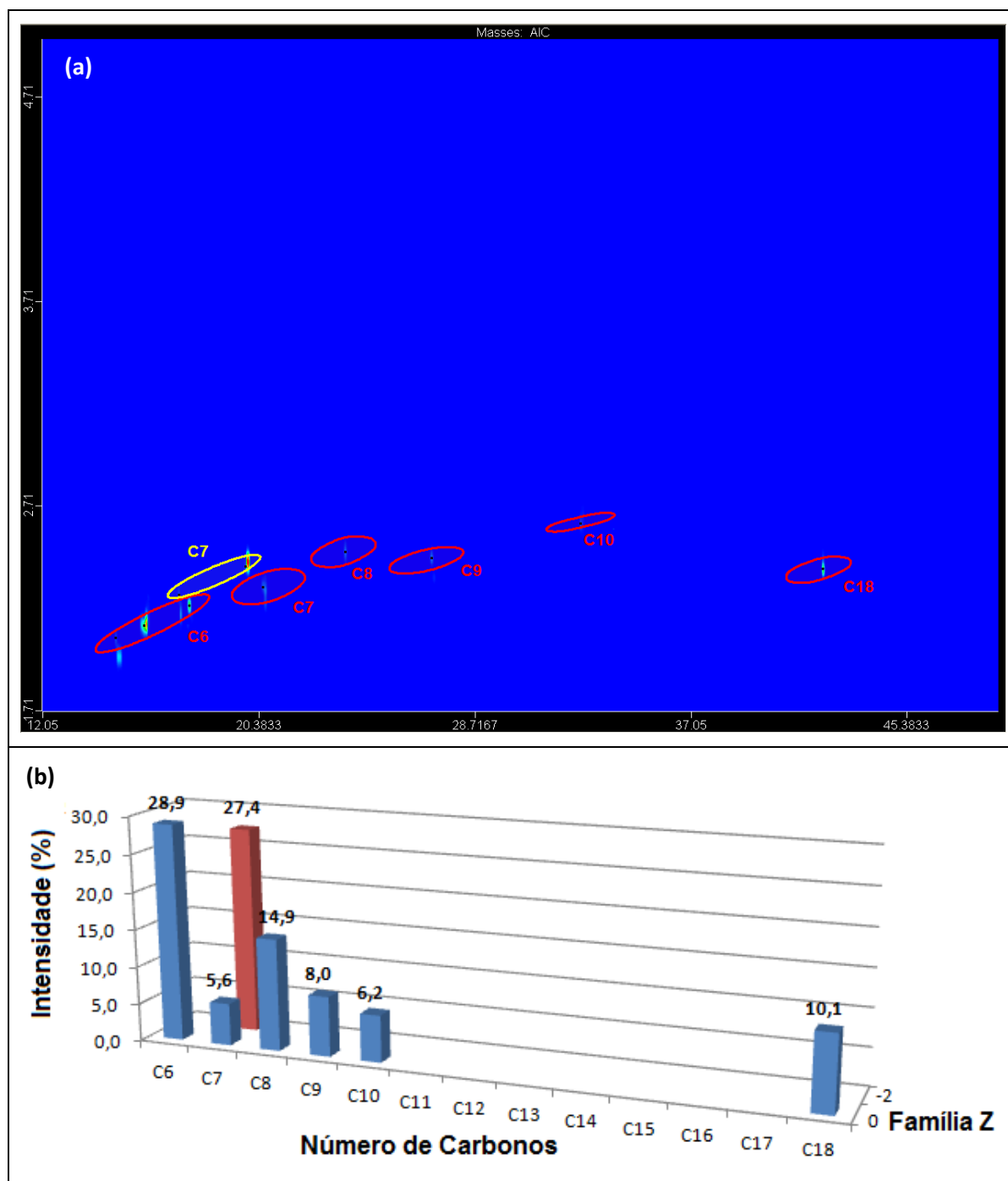


Figura 52. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias Z= 0 e -2 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 2 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família Z= 0 e amarelo Z= -2. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

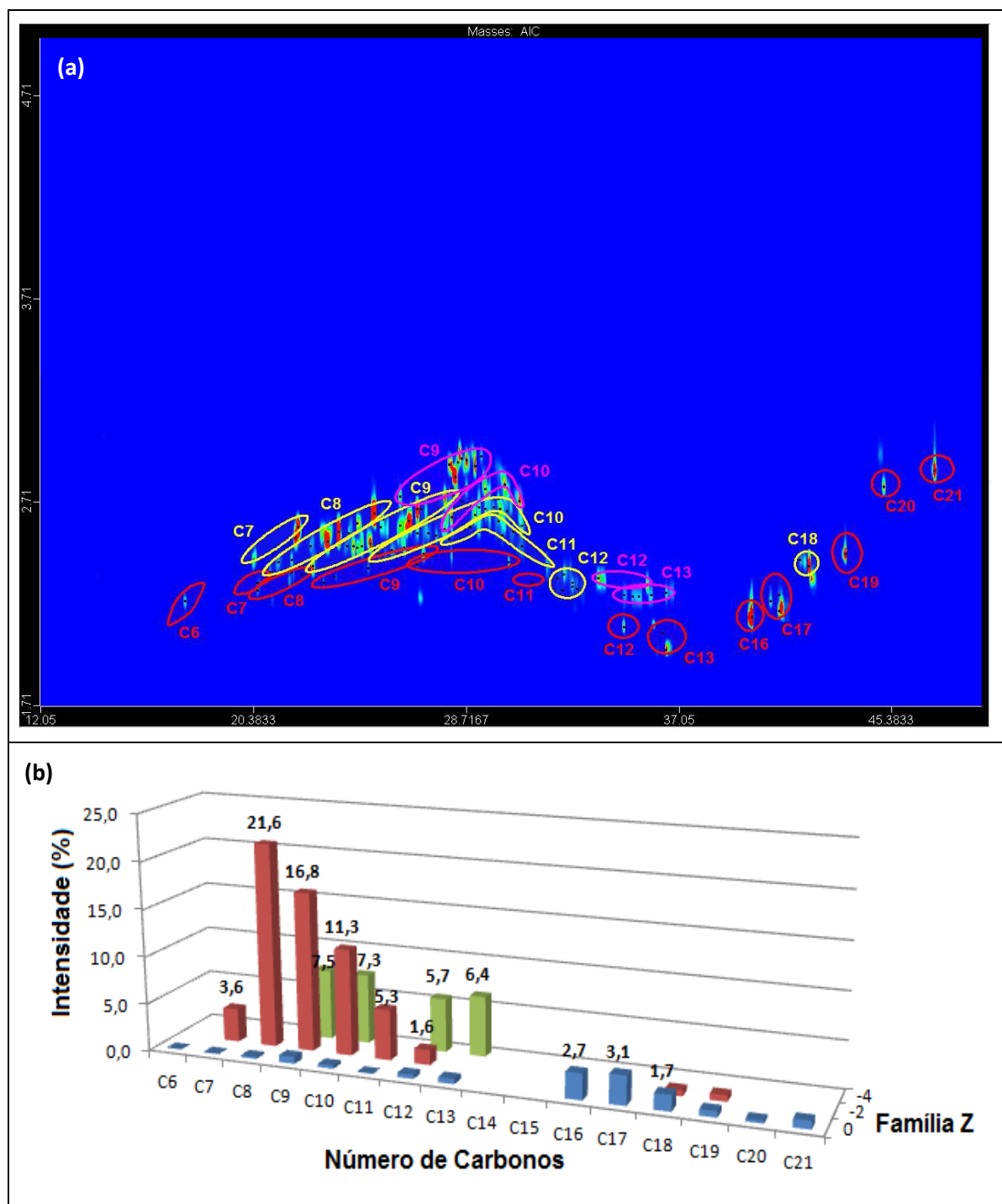


Figura 53. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias Z= 0, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 3 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família Z= 0, amarelo Z= -2 e rosa Z= -4. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

Na amostra Água 4 (Figura 54) foram detectados 181 ácidos naftênicos, sendo esses 59 ácidos alifáticos, 109 monocíclicos e 13 bicíclicos, estes representam 18,73%, 76,99% e

RESULTADOS E DISCUSSÕES

2,66% da área normalizada do total de ácidos naftênicos detectados, respectivamente. A família mais representativa é a $Z = -2$, onde os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 18 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos monocíclicos com 8 átomos de carbono, representando 30,09% da amostra. Na família $Z = 0$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 20 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 8 átomos de carbono, representando 8,13% da amostra. Na família $Z = -4$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 9 a 12 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 9 átomos de carbono, representando 2,66% da amostra.

Na amostra Água 5 (Figura 55) foram detectados 139 ácidos naftênicos, sendo esses 66 ácidos alifáticos, 57 monocíclicos e 16 bicíclicos, que representam 54,91%, 38,05% e 7,06% da área normalizada do total de ácidos naftênicos detectados, respectivamente. A família mais representativa é a $Z = 0$, onde os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 20 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 6 e 7 átomos de carbono, representando 25,83% e 23,98% da amostra. Na família $Z = -2$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 18 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos monocíclicos com 6 átomos de carbono, representando 22,41% da amostra. Na família $Z = -4$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 9 a 18 átomos de carbono. Os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 14 átomos de carbono, representando 6,10% da amostra.

Na amostra Água 6 (Figura 56) foram detectados 159 ácidos naftênicos, sendo esses 34 ácidos alifáticos, 53 monocíclicos e 72 bicíclicos, estes representam 31,72%, 7,33% e 60,94% da área normalizada do total de ácidos naftênicos detectados, respectivamente. A família mais representativa é a $Z = -4$, onde os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 9 a 14 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos bicíclicos com 11 átomos de carbono, representando 25,94% da amostra. Na família $Z = 0$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 18 átomos de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 12 átomos de carbono, representando 17,31% da amostra. Na família $Z = -2$ os ácidos naftênicos estão distribuídos entre compostos que apresentam de 6 a 14 átomos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

de carbono, os ácidos com maior intensidade são os isômeros de ácidos alifáticos com 11 átomos de carbono, representando 5,74% da amostra.

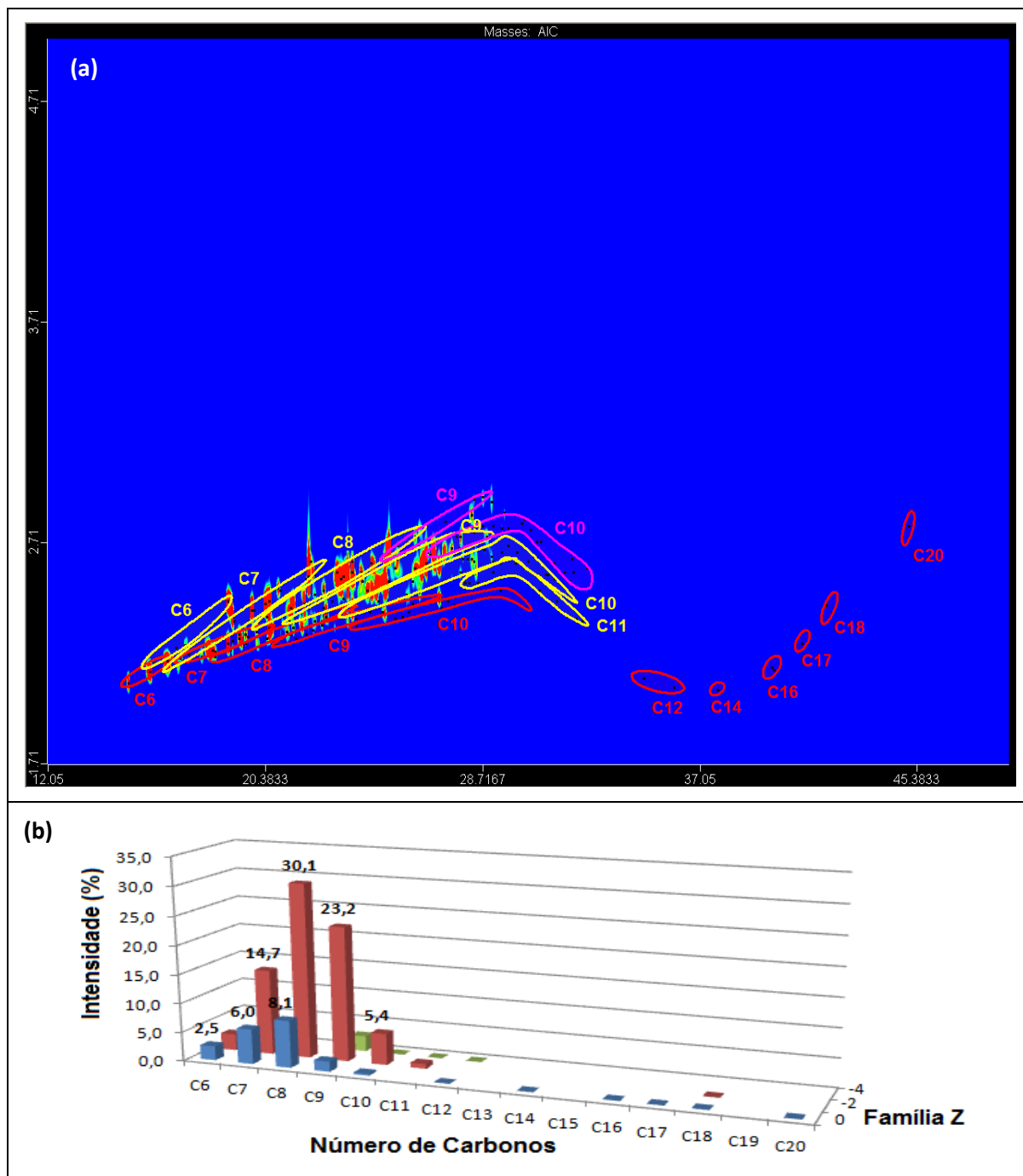


Figura 54. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias Z= 0, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 4 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família Z= 0, amarelo Z= -2 e rosa Z= -4. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

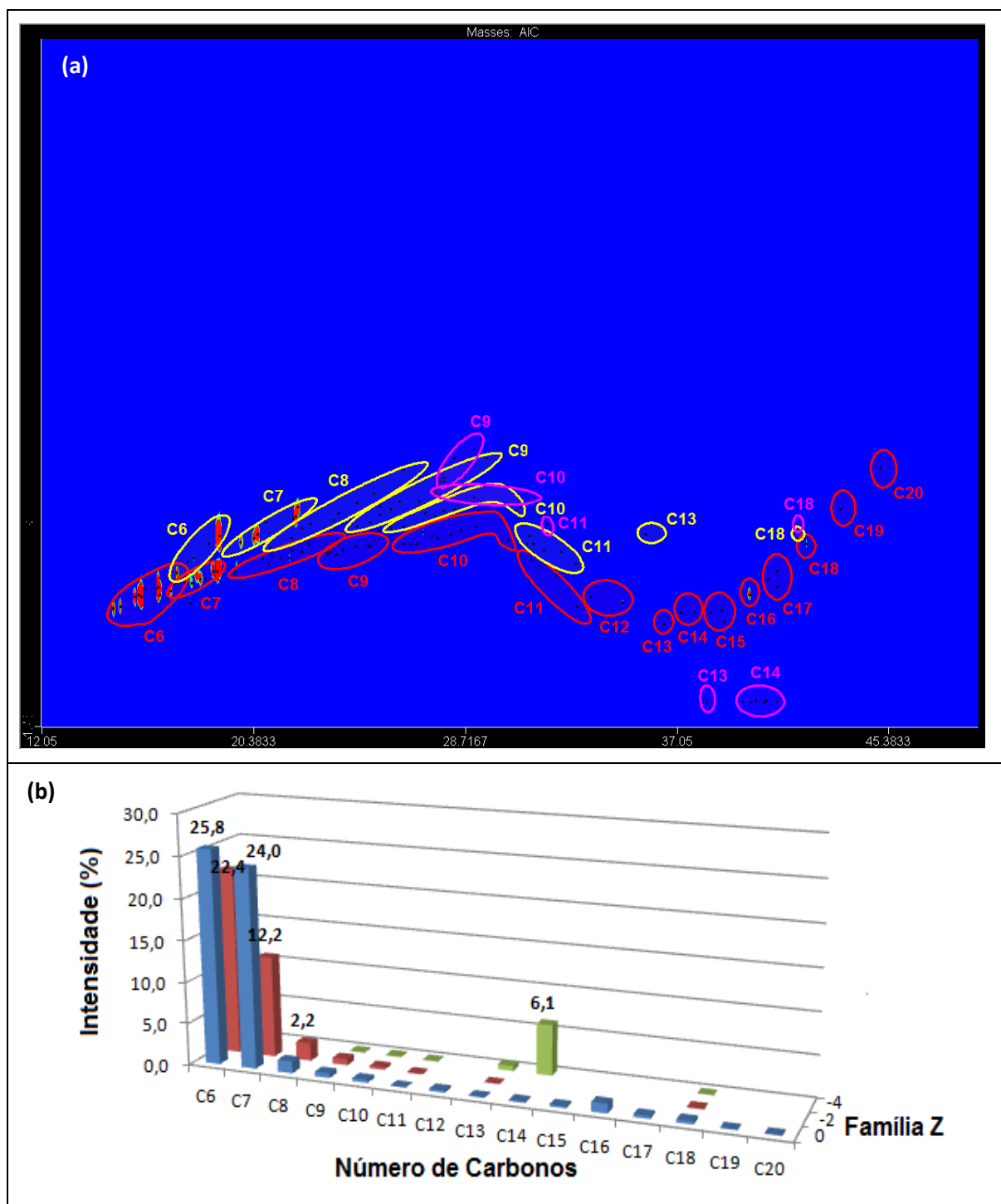


Figura 55. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z=0$, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 5 analisado por GC \times GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família $Z=0$, amarelo $Z=-2$ e rosa $Z=-4$. As barras expressam a porcentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

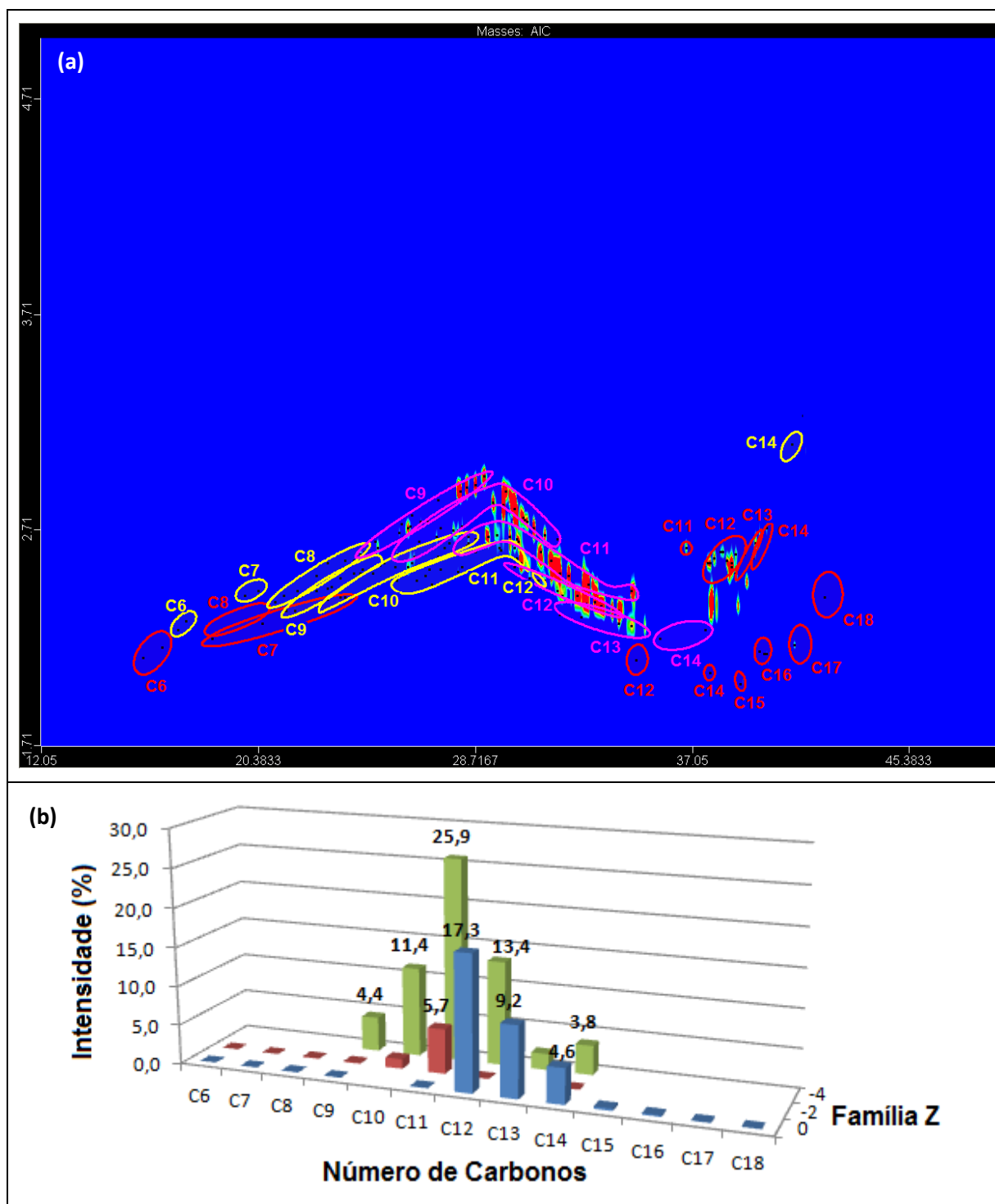


Figura 56. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z=0$, -2 e -4 e seus respectivos átomos de carbono para o extrato orgânico da amostra Água 6 analisado por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família $Z=0$, amarelo $Z=-2$ e rosa $Z=-4$. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na amostra. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de água provenientes da torre de destilação apresentam em sua composição ácidos naftênicos alifáticos, mono- e bicíclicos, sendo estes distribuídos entre moléculas que apresentam de 6 a 21 átomos de carbono. As amostras Água 1 e 2 são mais ricas em ácidos naftênicos alifáticos, enquanto as amostras Água 3 e 4 destacam-se os ácidos monocíclicos, já na amostra Água 5 aparecem quantidades maiores de ácidos alifáticos e monocíclicos com cadeias carbônicas menores (C6 e C7) e na amostra Água 6 ácidos naftênicos bicíclicos. Todas as amostras apresentam perfil bem diferenciado, sendo a amostra Água 2 a única que não apresenta compostos bicíclicos. A literatura apresenta vários trabalhos de ácidos naftênicos em amostras aquosas, todos relacionados ao processo de extração do betume de areia.^{9,15,25} Este é o primeiro trabalho que estuda o perfil de água proveniente do processo de destilação do petróleo. Merlin e colaboradores¹⁵ desenvolveram um método para análise de ácidos em amostras aquosas usando GC/MS. Analisaram amostras de água monitorando apenas o íon correspondente a moléculas de ácidos alifáticos, mono- e bicíclicos com 13 átomos de carbono.¹⁵ Em um outro trabalho com amostras aquosas proveniente do óleo do betume da areia e usando GC×GC/TOF-MS foi detectado a presença de ácidos naftênicos alifáticos, mono-, bi- e tricíclicos, sendo esses dois últimos detectados em zona de co-eluição, tendo detecção sido possível devido ao uso de ferramenta de deconvolução.⁹

5.2.4. Comparação dos resultados obtidos para as amostras de águas analisadas em GC/qMS modo SCAN e SIM e GC×GC/TOF-MS

A amostra Água 1 apresenta ácidos alifáticos ($Z= 0$) como a família de ácidos naftênicos mais representativas nessa amostra. A análise GC/qMS detectou na amostra Água 1, tanto no modo SCAN como no SIM, ácidos das famílias $Z= 0$ e -2 , já a análise GC×GC/TOF-MS além dessas duas famílias também detectou em pequenas quantidades ácidos bicíclicos ($Z= -4$). A maior diferença observada entre as 3 análises foi em termos de números de compostos detectados como ácidos naftênicos. A análise GC/qMS no modo SCAN foi a que detectou menor número de compostos, um total de 12 ácidos, no modo SIM o número de picos cromatográficos atribuídos a ácidos naftênicos passou a ser 51 e na análise GC×GC/TOF-MS o número de composto detectados foi de 94.

Para as demais amostras de água a comparação das três técnicas apresentou resultados similares aos encontrados para a amostra água 1. A classe de compostos majoritários sempre

RESULTADOS E DISCUSSÕES

foi a mesma em todas as análises e o número de compostos detectados em maior número na GC×GC, seguido da 1D-GC no modo SIM. Nas amostras Água 5 e 6, assim como na amostra Água 1, as análises 1D-GC SIM e GC×GC detectaram famílias Z que não foram detectadas na 1D-GC no modo SCAN. Essas famílias não detectadas são de compostos presentes em menor intensidade da amostra.

Algumas das diferenças aqui encontradas podem ser explicadas baseadas na potencialidade de cada uma dessas análises. Das três análises realizadas utilizando as amostras de água o GC/qMS no modo SCAN foi o que apresentou menor sensibilidade e também maior co-eluição, uma vez que a técnica faz uma varredura na amostra, e todos os picos cromatográficos que apresentam íons no intervalo de m/z selecionados são monitorados e registrados. Quando a análise em GC/qMS é realizada no modo SIM ocorre um aumento de sensibilidade e redução de co-eluições uma vez que só serão monitorados e registrados os picos cromatográficos que apresentam os íons de interesse.

O resultado dessa técnica é um ganho de sensibilidade, e redução de co-eluições com compostos que não são de interesse na análise. No entanto, como na análise dos ácidos naftênicos, a identificação se baseia em apenas dois íons do espectro (75 e M-57), a seleção desses dois íons não garante que não sejam detectados interferentes que apresentem também estes picos em sua estrutura, uma vez que não se tem o conhecimento do espectro de massas total do composto.

Portanto, um conhecimento prévio do tipo de amostra, através da análise no modo SCAN, pode tornar essa técnica uma alternativa interessante na análise de ácidos naftênicos, uma vez que reduz interferentes da matriz e co-eluições com outros ácidos naftênicos que não sejam isômeros. No entanto essa alternativa exige várias etapas de análise que pode tornar a processo laborioso.

Em um primeiro momento, como comentado anteriormente é necessário um conhecimento geral da amostra e dos possíveis compostos de interesse, e para isso se faz necessário uma análise no modo SCAN. Um segundo momento consiste na análise para cada família Z de ácidos naftênicos com uma quantidade de íons superior aqueles observados no modo SCAN. Essa análise então pode ser usada para determinar faixas de intervalos de tempo que certos íons possam eluir, e que devem ser monitorados. De posse desses conhecimentos é possível realizar a melhor análise para a determinação dos ácidos naftênicos em intervalos de tempo

RESULTADOS E DISCUSSÕES

para faixas específicas de íons na respectiva família Z. O terceiro método de análise aqui utilizado foi GC×GC/TOF-MS, essa é uma alternativa real na análise de amostras complexas e em níveis de traços, porém apresenta alto custo de análise e ainda não é tão acessível como o GC/qMS. A análise em GC×GC/TOF-MS é feita em uma única etapa e apresenta como principais vantagens redução de co-eluições, devido à presença do segundo espaço de separação, e aumento de intensidade de sinal pelo estreitamento de pico produzido pela modulação.

O uso do TOF-MS apresenta a vantagem adicional de, em alguns casos de co-eluição, conseguir fazer a deconvolução dos espectros de massas, como exemplificado na Figura 27 no item 5.1.4 para a mistura técnica MN.

Esse conjunto de vantagens do uso da GC×GC/TOF-MS pode ser o responsável por algumas diferenças detectadas, como por exemplo, na amostra Água 1, analisada por esta técnica. As principais diferenças encontradas se referem ao número de compostos detectados na família Z= -2 e a presença da família Z= -4. O número de ácidos alifáticos nas análises GC/qMS modo SIM e GC×GC/TOF-MS são bastante similares, porém para os ácidos monocíclicos a diferença é bastante significativa: 12 na técnica monodimensional e 48 compostos na bidimensional. Observa-se que essa diferença ocorre justamente onde a amostra apresenta grande quantidade de picos de isômeros em baixa concentração, sendo esta diferença, então, devida à sensibilidade superior da técnica bidimensional.

Essa mesma justificativa pode ser aplicada para explicar porque na amostra Água 1, somente na técnica bidimensional, foi detectada a presença de ácidos bicíclicos. Como apresentado anteriormente, é de conhecimento que à medida que aumenta o número de anéis da estrutura dos ácidos a capacidade de detecção da molécula pelo equipamento é reduzida, se somarmos a esse ponto o fato desses compostos estarem presente em baixa concentração na amostra, pode-se justificar a não-detecção desses nas análises monodimensionais. No GC×GC/TOF-MS os ácidos bicíclicos representam apenas 3,68% de todos os ácidos naftênicos detectados na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3. ANÁLISE DA FRAÇÃO PESADA DO PETRÓLEO (P5)

5.3.1. Extração dos ácidos naftênicos a partir da fração P5

No fracionamento PLC-8 obteve-se uma recuperação da amostra de 93,6%, com um rendimento da fração F6, em relação à massa inicial da amostra P5, igual a 5,6%. O desvio padrão relativo encontrado foi de 3,54% para análise realizada em triplicata.

Usando-se a fração F6 e aplicando-se a SPE obteve-se uma recuperação em torno de 114,8%, com um desvio padrão relativo de 1,06%, também em análises realizadas em triplicata. Este valor pode ser explicado pela eventual lixiviação da fase estacionária ao passar o último solvente após a retirada da fração ácida.

O rendimento em ácidos obtido após o processo de SPE foi de 14,0% em relação à massa inicial de Fração F6 usada. Calculando-se este rendimento para a quantidade inicial de amostra P5, o mesmo fica em 0,83%.

Os cálculos de recuperação foram realizados considerando:

- Para o processo PLC-8: R_{PLC8} = relação entre a soma das massas de todas as frações secas obtidas do pré-fracionamento PLC-8 e a massa inicial da amostra P5
- Para o processo de SPE empregando a fração F6: R_{F6} = relação entre a soma das massas secas de todas as etapas da SPE e a massa inicial da fração F6

5.3.2. Análise dos ácidos naftênicos por GC/qMS

A amostra P5 foi submetida a um pré-fracionamento (PLC-8) e SPE, conforme descrito na parte experimental, gerando duas frações: P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃. A primeira é resultado da aplicação do processo de SPE diretamente na amostra P5. Na segunda, o processo de SPE foi aplicado apenas na fração F6 gerada pelo pré-fracionamento PLC8 em coluna aberta com sílica.

A Figura 57 apresenta o cromatograma no modo SCAN da análise das duas frações (P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃) obtidas por tratamento da fração pesada de petróleo P5, e

RESULTADOS E DISCUSSÕES

espectros de massas de picos cromatográficos detectados na amostra P5-F6- Dab- Al_2O_3 , que apresentam perfil de ácidos naftênicos.

Na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 foram detectados 8 compostos que apresentam espectros de massas com o perfil característico de ácidos naftênicos. Todos os compostos detectados por meio de seus espectros de massas são ácidos naftênicos alifáticos com estruturas contendo de 6 a 18 átomos de carbono. Os compostos ácidos detectados apresentam 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono. Com exceção dos dois últimos picos, C16 e C18, que aparecerem em região de UCM, os demais todos apresentam intensidade muito baixa, no entanto, com espectros de massa de alta qualidade como podem ser vistos na Figura 57(b).

Nas Figuras 58 a 61 podem ser visualizados os cromatogramas com íons selecionados para ácidos naftênicos das famílias $Z=0$, -2 , -4 , -6 e -8 para a amostra gerada pelo processo de extração que apresentou melhores resultados no modo SCAN (P5-F6-Dab- Al_2O_3). Os picos cromatográficos marcados (*) indicam a existência de pico cromatográfico correspondente do íon 75 com mesmo tempo de retenção, critério este adotado para identificar ácidos naftênicos.

A Figura 58 apresenta o cromatograma com duas janelas de intervalo de tempo para a análise com íons monitorados característicos de ácidos naftênicos alifáticos. Nesta análise foram identificados 9 picos cromatográficos que apresentam no mesmo tempo de retenção de picos cromatográficos de íon 75. Os ácidos naftênicos da família $Z= 0$ detectados na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 apresentam compostos com fórmula molecular contendo de 6 a 18 átomos de carbono.

A Figura 59 apresenta os cromatogramas da análise de íons monitorados para compostos monocíclicos. A comparação de tempos de retenção para picos cromatográficos de íon 75 e de íons M-57 da família $Z= -2$ não apresentaram tempos de retenção coincidentes, permitindo dizer que não foram detectados ácidos naftênicos monocíclicos nessa amostra.

A Figura 60 apresenta o cromatograma da amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 no modo SIM com íons característicos de ácidos bicíclicos. O cromatograma em dois intervalos de tempo para íons monitorados que caracterizam ácidos naftênicos da família $Z= -4$ apresentou UCM em todos os íons. O cromatograma pelo monitoramento de íons selecionados para o íon 75 também apresentou UCM nessa região.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

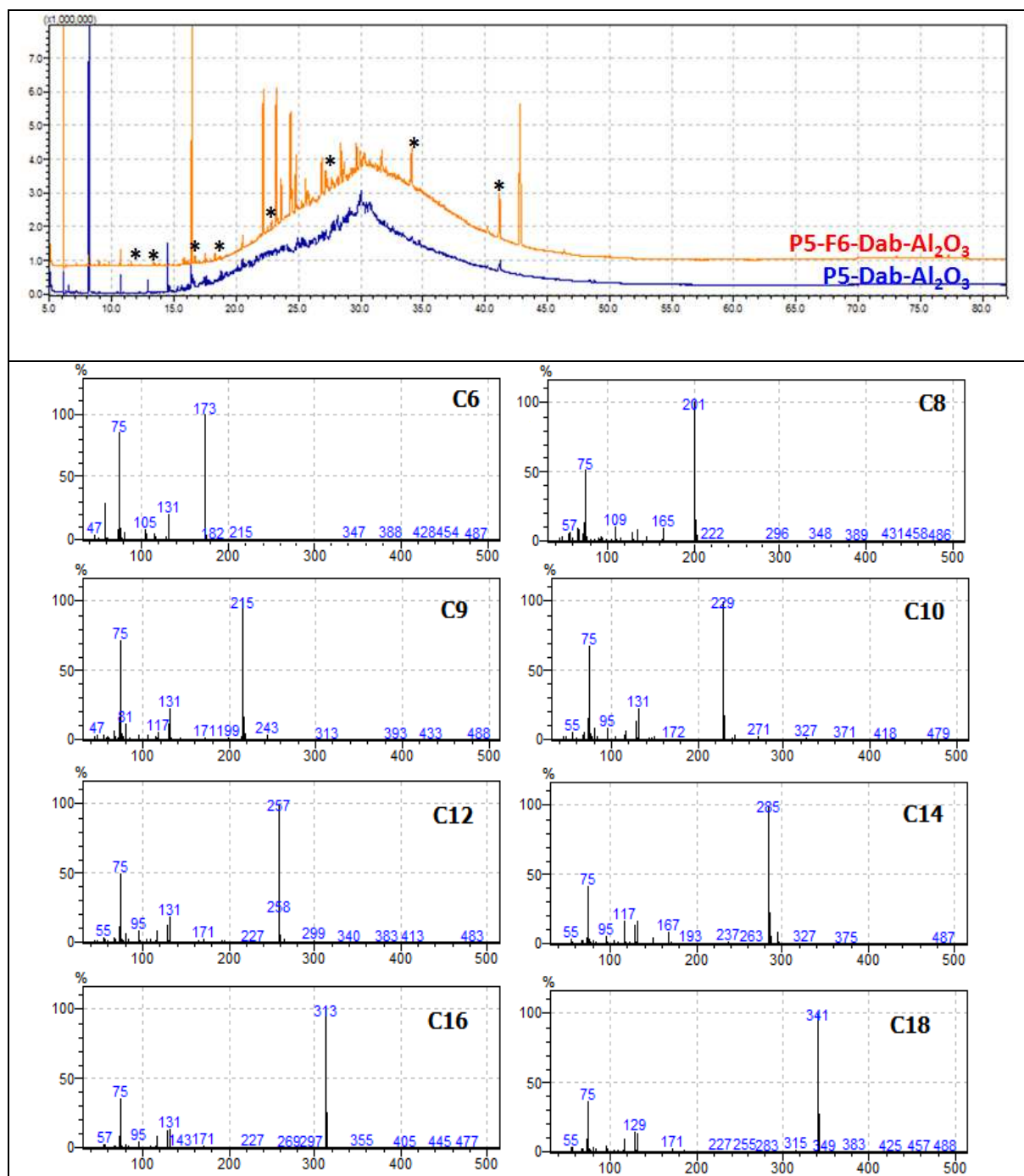


Figura 57. Cromatograma no modo SCAN (a) para as amostras P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃ analisada por GC/qMS e espectros de massas (b) dos compostos detectados na amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco indica que o pico cromatográfico apresenta espectro de massa com perfil característico de ácido naftênico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

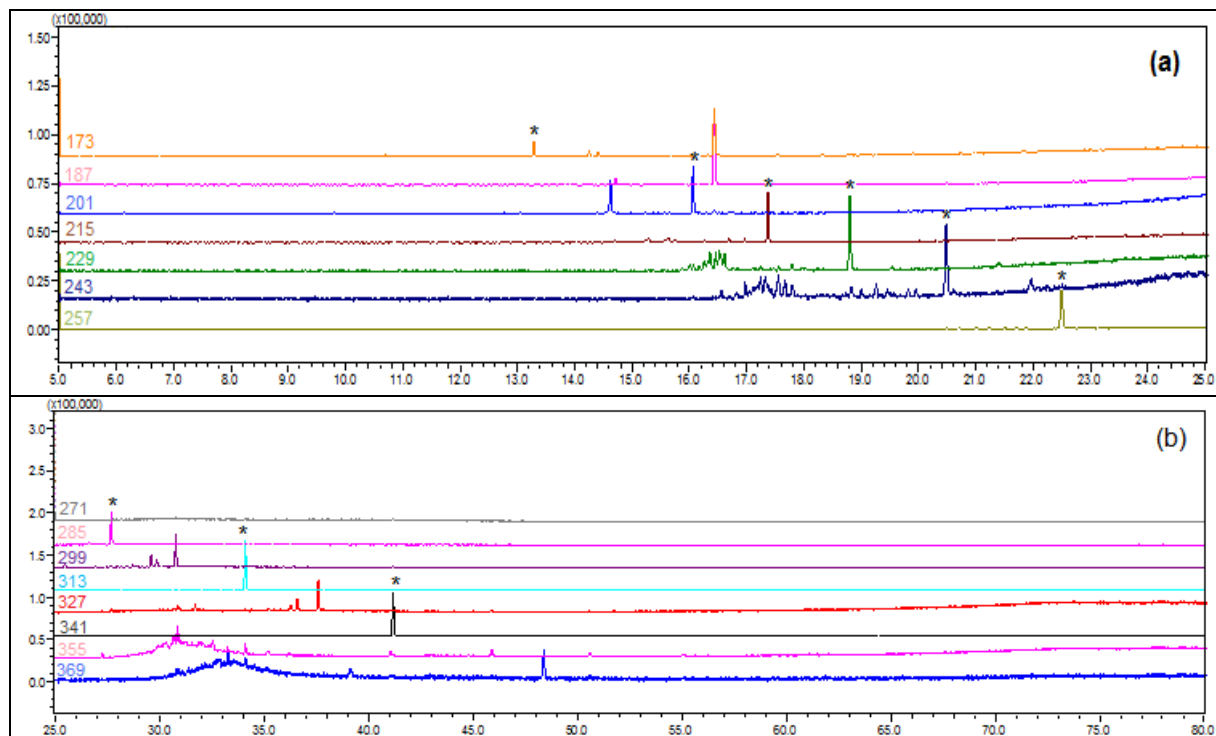


Figura 58. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos ($Z=0$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com análise de intervalos de tempo (a) de 5 a 25 minutos e (b) de 25 a 80 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental. (*) Asterisco: pico cromatográfico que apresenta íon 75 no mesmo tempo de retenção.

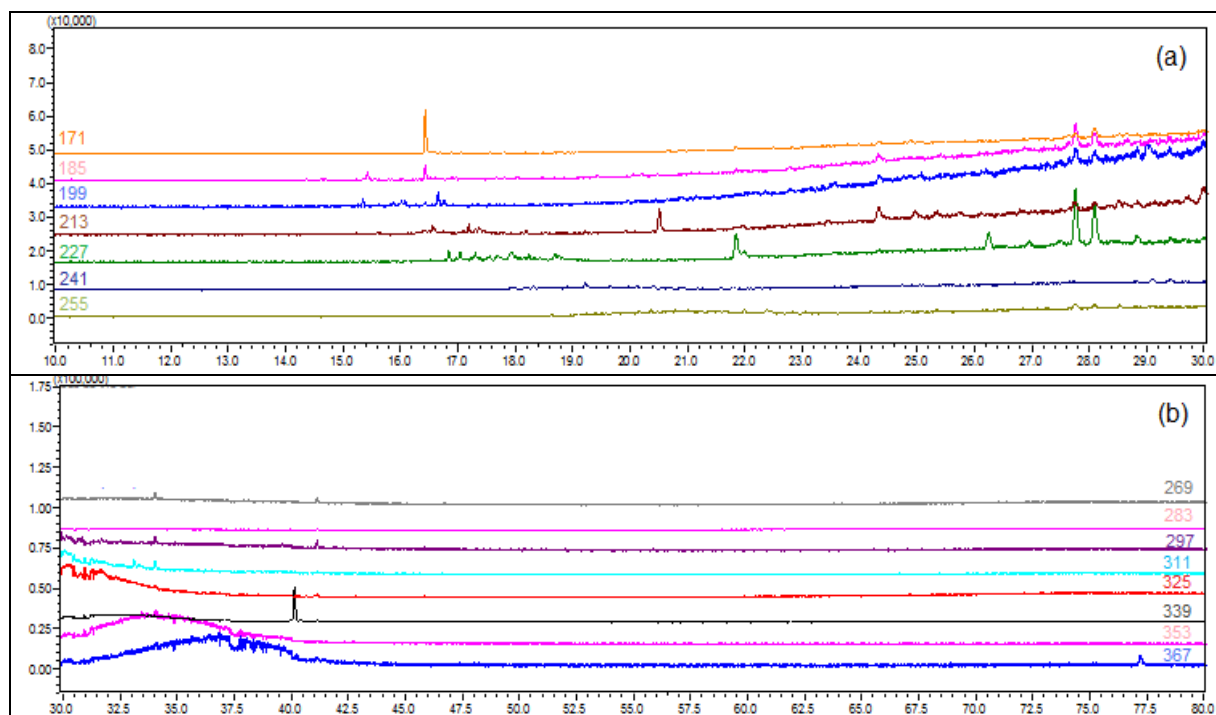


Figura 59. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos monocíclicos ($Z=-2$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 30 a 80 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

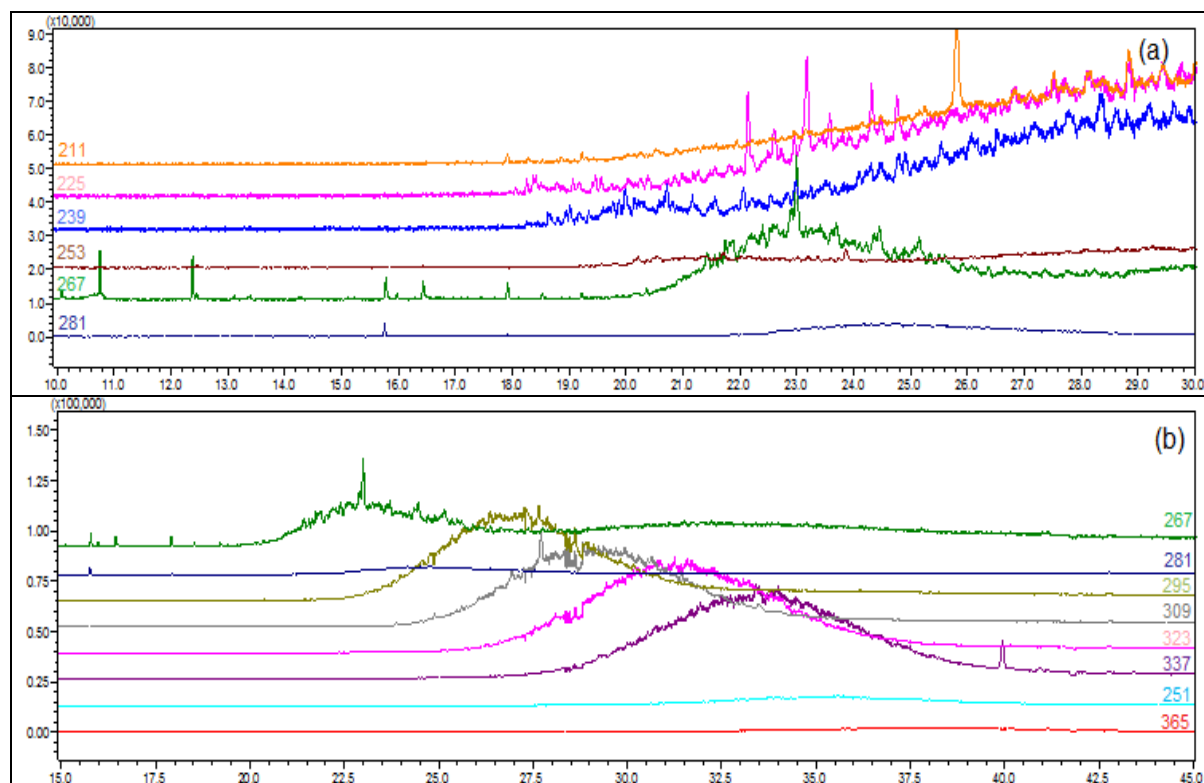


Figura 60. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos bicíclicos ($Z = -4$) presentes na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 30 minutos (b) de 15 a 45 minutos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.

A Figura 61 apresenta o cromatograma de íons monitorados para alguns íons característicos de ácidos tricíclicos ($Z = -6$) e ácidos tetracíclicos ($Z = -8$). Em ambos os casos na região de eluição desses compostos ocorreu a presença de UCM e nenhum pico foi identificado. Nesse mesmo intervalo de tempo onde foram observados a UCM para os íons M-57 de cada uma dessas classes também foi observado UCM no cromatograma de íon monitorado do íon 75. A ocorrência de UCM para ambos os íons indica a presença de grande quantidade desses íons na região.

A observação dos cromatogramas de todas as amostras e misturas técnicas até o momento apresentados permitem algumas observações pertinentes à intensidade de sinais e presença de UCM em determinados cromatogramas. Sinais de maior intensidade geralmente estão associados a ácidos acíclicos não ramificados, o aumento da cadeia carbônica e do número de anéis condensados provoca redução na intensidade do sinal, porém ao mesmo tempo esses são fatores responsáveis por maior número de isômeros, uma vez que aumentam as possibilidades de arranjo dos grupos substituintes em torno dos anéis. A presença de UCM

RESULTADOS E DISCUSSÕES

é característica de regiões de eluição dos ácidos naftênicos de cadeia longas e com maior número de anéis condensados.¹²⁷

Como os resultados da análise das amostras anteriores por GC×GC/TOF-MS foram mais promissores que a análise monodimensional, optou-se por analisar P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃ pela técnica bidimensional.

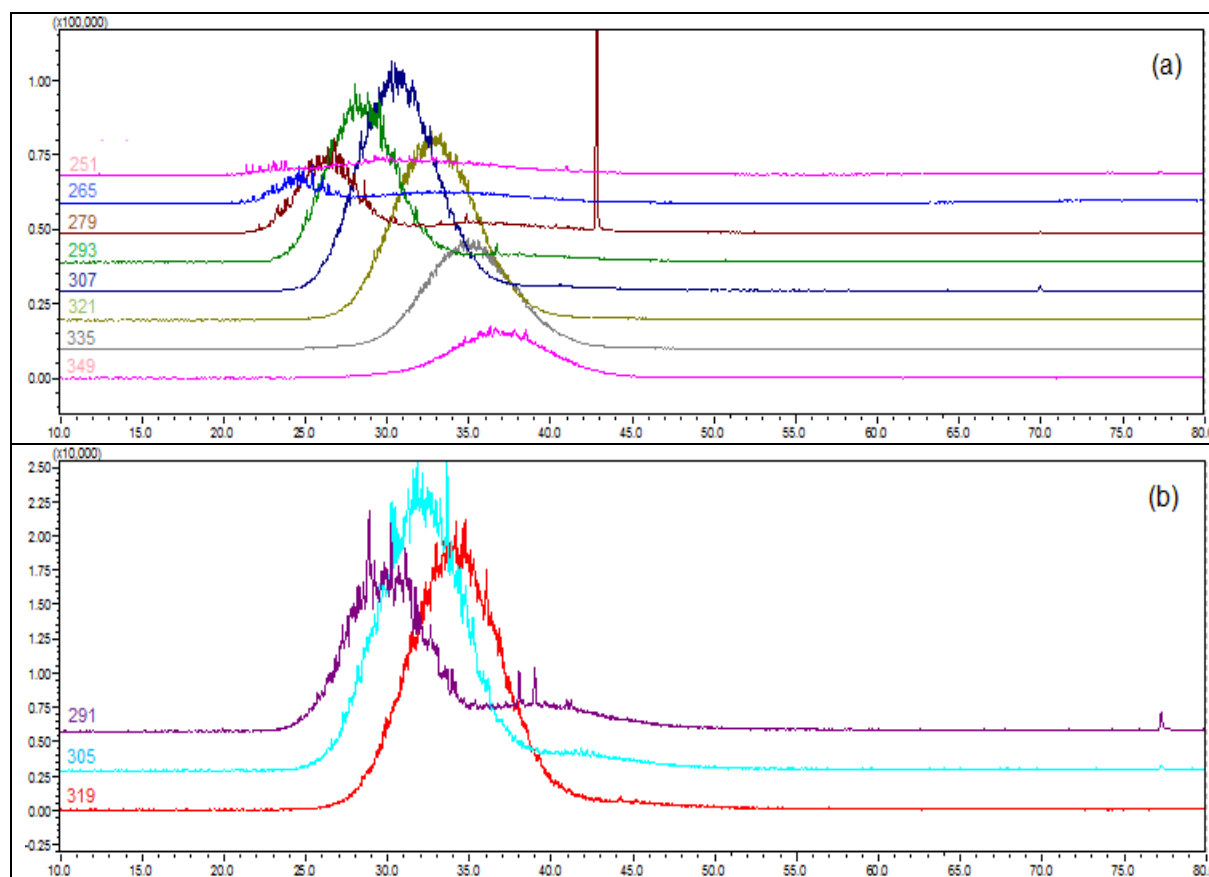


Figura 61. Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos tricíclicos ($Z= -6$) e tetracíclicos ($Z= -8$) presentes na amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ com análise de intervalos de tempo (a) de 10 a 80 minutos para os tricíclicos (b) de 10 a 80 minutos para os tetracíclicos. Condições cromatográficas descritas no item 4.3.1 da Parte Experimental.

5.3.3. Análise dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS

A Tabela XII apresenta os resultados da análise das frações (P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃) obtidas da amostra P5 por GC×GC/TOF-MS, após derivatização com MTBDFTSA. As Figuras 62 e 63 apresentam os diagramas de cores para a análise destas frações por GC×GC/TOF-MS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela XII. Áreas percentuais e número de picos cromatográficos de ácidos naftênicos detectados nas duas frações geradas pelo fracionamento da amostra de fração pesada de petróleo P5 (P5-Dab-Al₂O₃ e P5-F6-Dab-Al₂O₃), analisadas por GC×GC/TOF-MS.

Número Carbonos	P5-Dab-Al ₂ O ₃			P5-F6-Dab-Al ₂ O ₃				
	Z=0	Z=-4	Z=-6	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6	Z=-8
C6				0,01(1)				
C8				0,01(1)				
C9				0,01(1)				
C10				tr(1)				
C11				tr(1)		0,47(1)		
C12	1,72(1)			0,01(1)			0,54(3)	
C13						1,25(2)	2,90(6)	
C14			8,94(1)			1,74(4)	3,31(4)	
C15			15,51(3)			5,69(1)	17,20(4)	0,19(1)
C16	3,73(1)	3,65(1)	60,54(6)			12,07(4)	3,18(1)	15,31(3)
C17			2,61(1)		1,23(1)	3,58(2)	20,61(5)	
C18	0,51(1)		1,67(2)	0,48(1)		3,16(2)	4,22(3)	
C19		1,14(1)				1,73(2)	0,07(1)	
C20						1,03(4)		
Parcial	5,95(3)	4,78(2)	89,27(13)	0,52(7)	1,23(1)	30,72(22)	52,03(27)	15,50(4)
Total	100,00 (18)			100,00 (61)				

Na amostra P5 bruta, extraída por SPE (P5-Dab-Al₂O₃), foi detectada a presença de ácidos naftênicos alifáticos bi- e tricíclicos, enquanto que na mesma amostra fracionada previamente e selecionando-se apenas a fração F6 (P5-F6-Dab-Al₂O₃), foram detectados compostos alifáticos, mono-, bi-, tri- e tetracíclicos. Em ambos os casos a classe de compostos mais abundantes foram a de ácidos naftênicos contendo três anéis. O número de compostos detectados aumentou significativamente, de 18 ácidos naftênicos, detectados no primeiro caso, passou-se para 61 ácidos naftênicos na fração P5-F6-Dab-Al₂O₃. Os resultados apresentados mostram a grande influência do método de extração no número e tipos de compostos detectados. Cabe ressaltar que amostra P5 foi a única até aqui analisada que apresentou quantidades consideráveis de ácidos com 3 anéis (Z = -6) e alguns ácidos com 4 anéis (Z = -8). Como se trata de uma amostra de petróleo, e não água é possível a maior concentração de compostos mais pesados e, por esta razão, menos solúveis em fase aquosa e mais solúveis em frações pesadas (PE entre 325 e 350°C).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O fracionamento inicial por cromatografia em sílica permitiu um enriquecimento da amostra em constituintes ácidos melhorando a detectabilidade e concentrando a amostra antes mesmo do processo por adsorção na fase extratora Dab- Al_2O_3 .

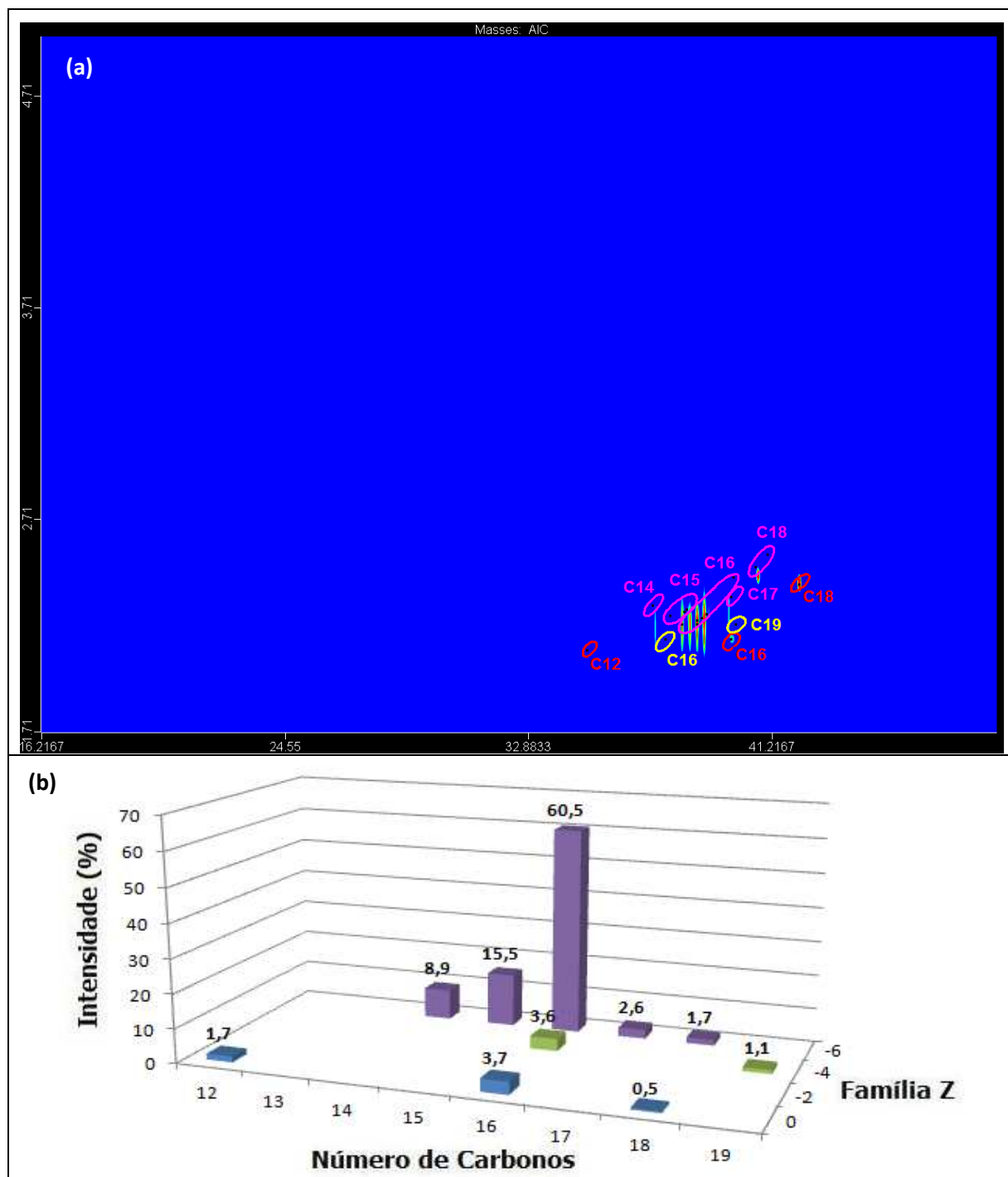


Figura 62. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias $Z=0$, -4 e -6 e seus respectivos números de átomos de carbono para a fração P5-Dab- Al_2O_3 analisada por GC \times GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma, baseada no número de átomos de carbono em cada família Z . Elipses em vermelho pertencem à família $Z=0$, amarelo $Z=-4$ e rosa $Z=-6$. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na mistura. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

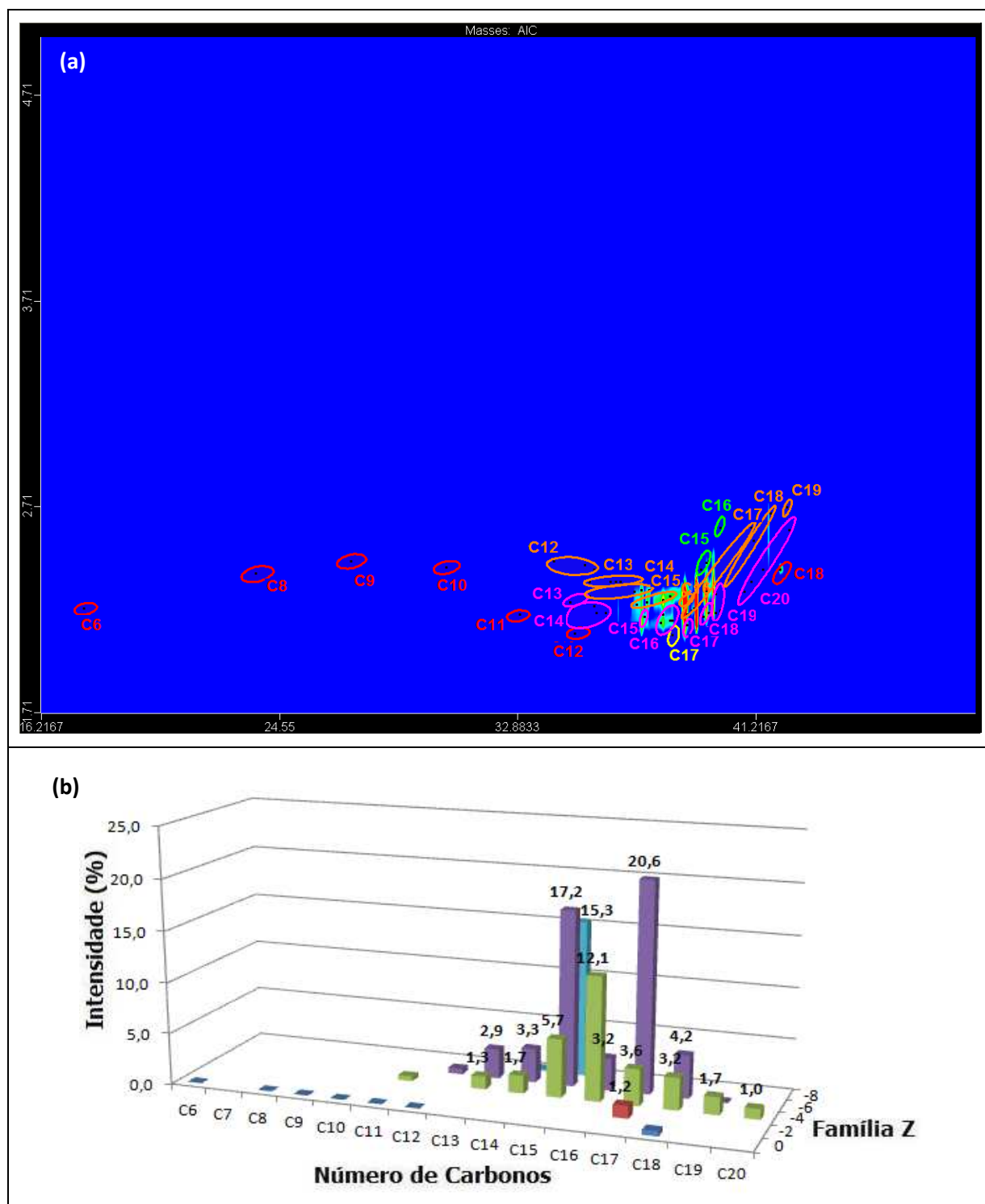


Figura 63. Diagrama de cores AIC (a) com regiões de classificações das famílias Z= 0, -2, -4, -6 e -8 e seus respectivos número de átomos de carbono para a fração P5-F6-Dab-Al₂O₃ analisada por GC×GC/TOF-MS e distribuição de ácidos naftênicos (b) presentes na mesma, baseada no número de átomos de carbono em cada família Z. Elipses em vermelho pertencem à família Z= 0, amarelo Z= -2, rosa Z= -4, laranja Z= -6 e verde Z= -8. As barras expressam a percentagem de cada íon detectado na mistura. Condições cromatográficas descritas na Tabela III.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.4. Análise de ácidos naftênicos por (-)-ESI-MS e (-)-ESI-MS/MS

O mesmo procedimento analítico adotado para as misturas técnicas foi aplicado na análise da fração pesada de petróleo P5. A fração P5 foi submetida à infusão de 2 formas: fração pesada de petróleo P5 bruta (P5) e fração pesada de petróleo submetida a pré-fracionamento e coluna de sílica seguida de SPE da fração F6 do pré-fracionamento (P5-F6-Dab-Al₂O₃). Os espectros com os íons pseudo-moleculares correspondentes a cada uma das frações são apresentados nas Figuras 64 e 65.

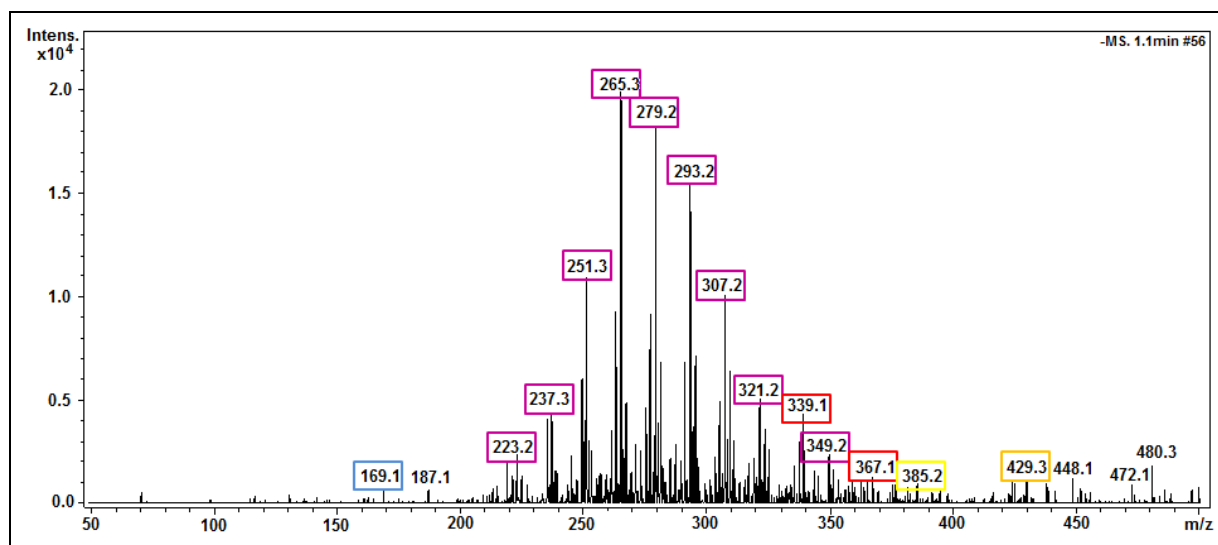


Figura 64. Amostra P5 submetida à análise (-)-ESI-MS. Íons destacados em vermelho pertencem à família Z=0, azul Z=-2, rosa Z=-4, laranja Z=-8 e amarelo Z=-10.

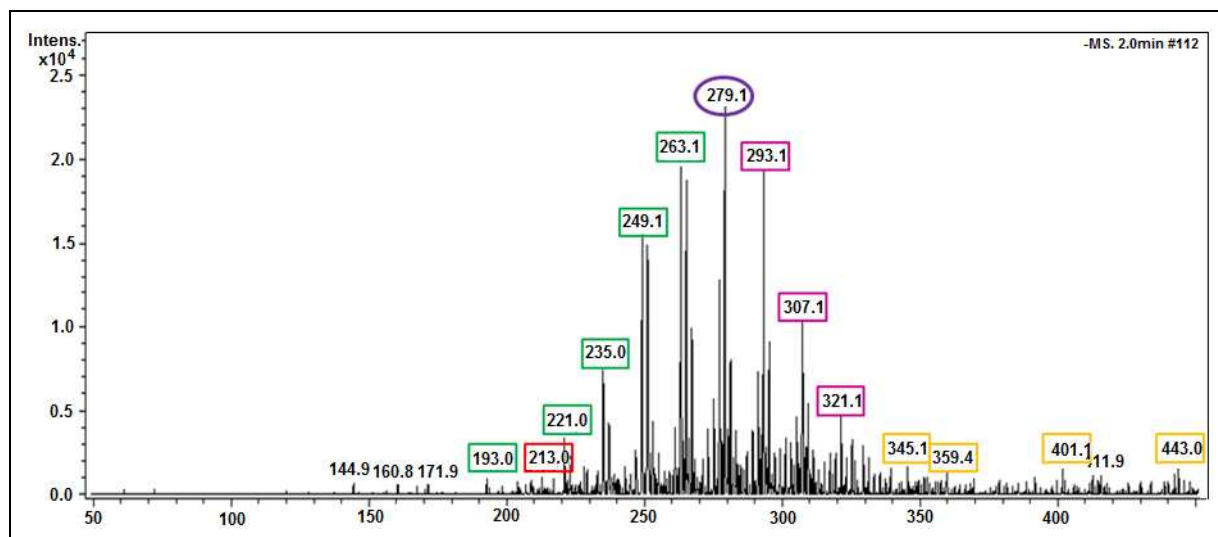


Figura 65. Amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ analisada em (-)-ESI-MS. Íons destacados em vermelho pertencem à família Z=0, rosa Z=-4, verde Z=-6 e laranja Z=-8.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na amostra P5 (Figura 64) foram detectados íons pseudo-moleculares da família $Z=0$, -2, -4, -8 e -10. A família $Z=-4$ apresentou-se majoritária na amostra, sendo os picos mais intensos os íons pseudo-moleculares 265 e 279 que corresponde a ácidos naftênicos com 17 e 18 átomos de carbono.

Na análise amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 (Figura 65) foram detectados íons pseudo-moleculares das famílias $Z=0$, -4, -6 e -8. Entre os íons pseudo-moleculares majoritários destacam-se os íons 221, 235, 249 e 263 que correspondem aos ácidos da família $Z=-6$, ácidos naftênicos tricíclicos que apresentam entre 14 e 17 átomos de carbono. Também foram detectados em alta intensidade os íons pseudo-moleculares 293, 307 e 321 correspondente a ácidos naftênicos bicíclicos ($Z=-4$), esses íons correspondem a ácidos naftênicos que apresentam de 19 a 21 átomos de carbono. O íon 279 é o mais intenso do espectro, esse íon também corresponde ácidos bicíclicos ($Z=-4$) com 18 átomos de carbono, porém quando submetido à fragmentação MS^2 com amplitudes variando entre 0,5 a 1,5 não apresentou a formação os íons 235, 251 e 261 que corresponde à perda dos fragmentos neutros 18, 28 e 44, apresentados na Tabela IV (item 4.3.3 parte experimental). Esse tipo de comportamento indica que o íon 279 é uma contaminação da amostra ou do sistema. As fragmentações nas diferentes amplitudes para o íon 279 podem ser visualizadas nas Figuras 66 a 69.

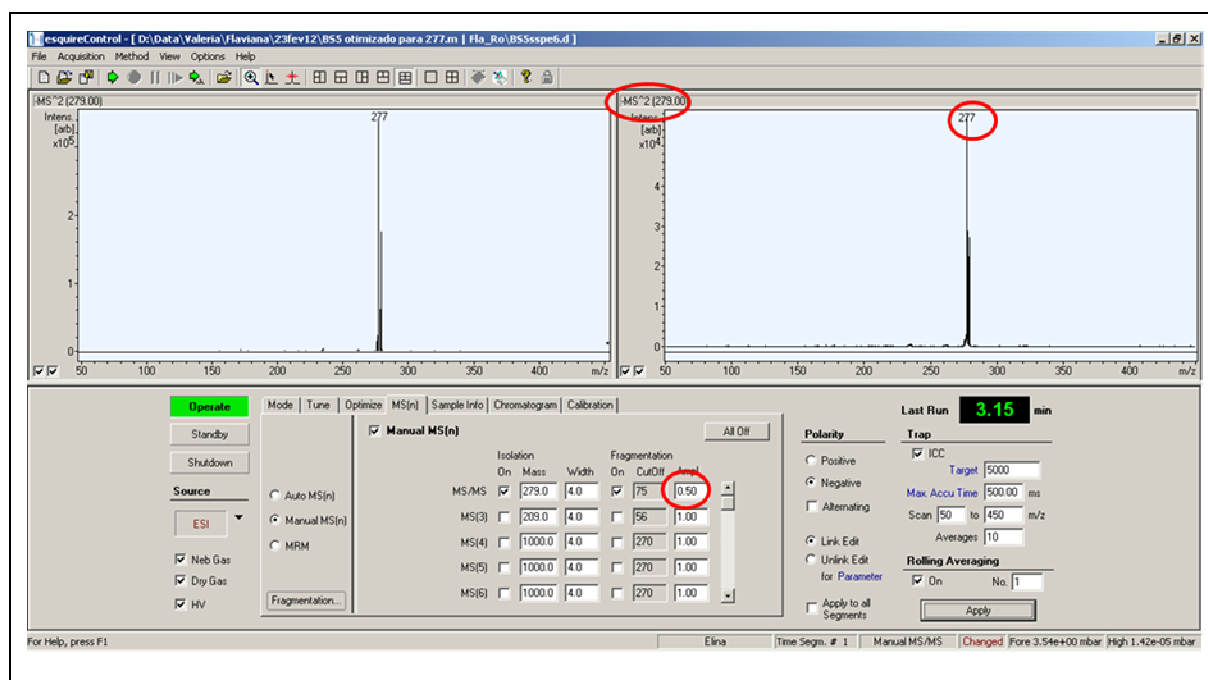


Figura 66. Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 0,50.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

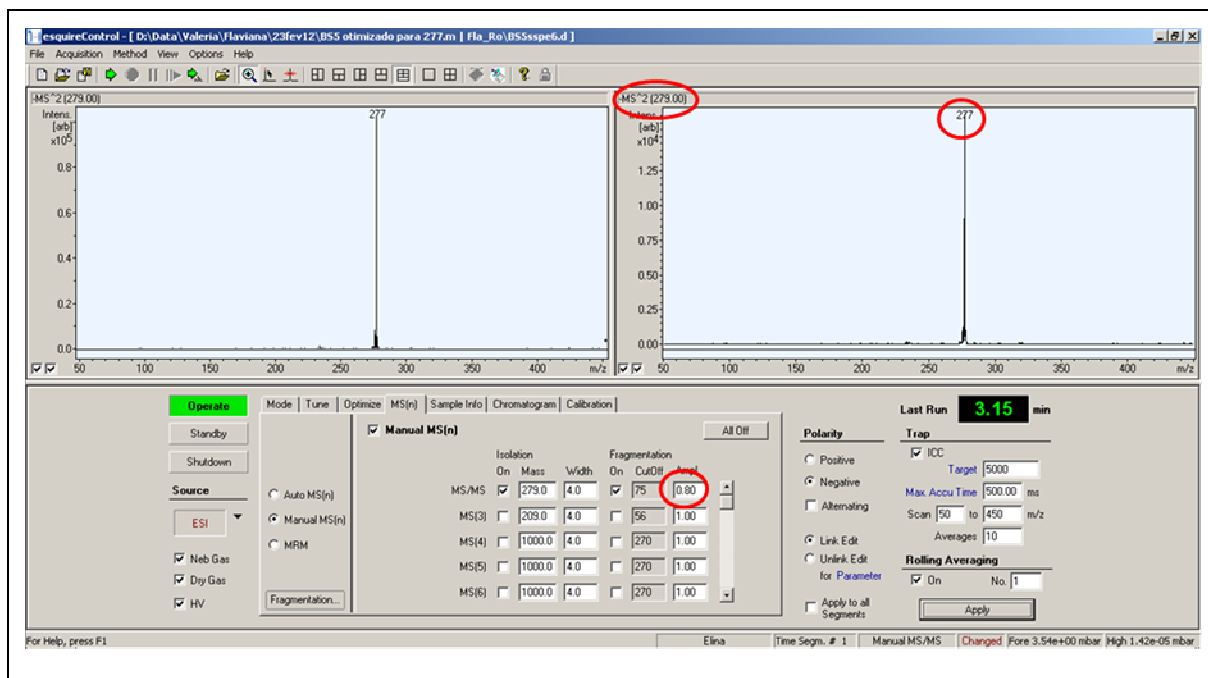


Figura 67. Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 0,80.

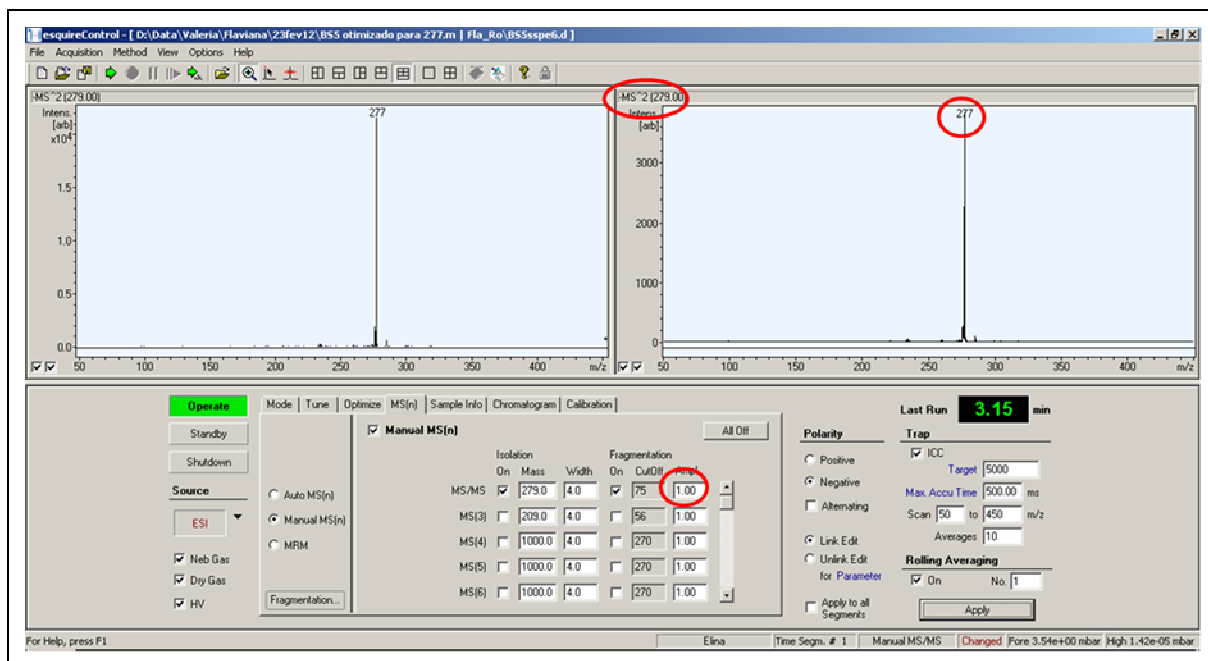


Figura 68. Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 1,00.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

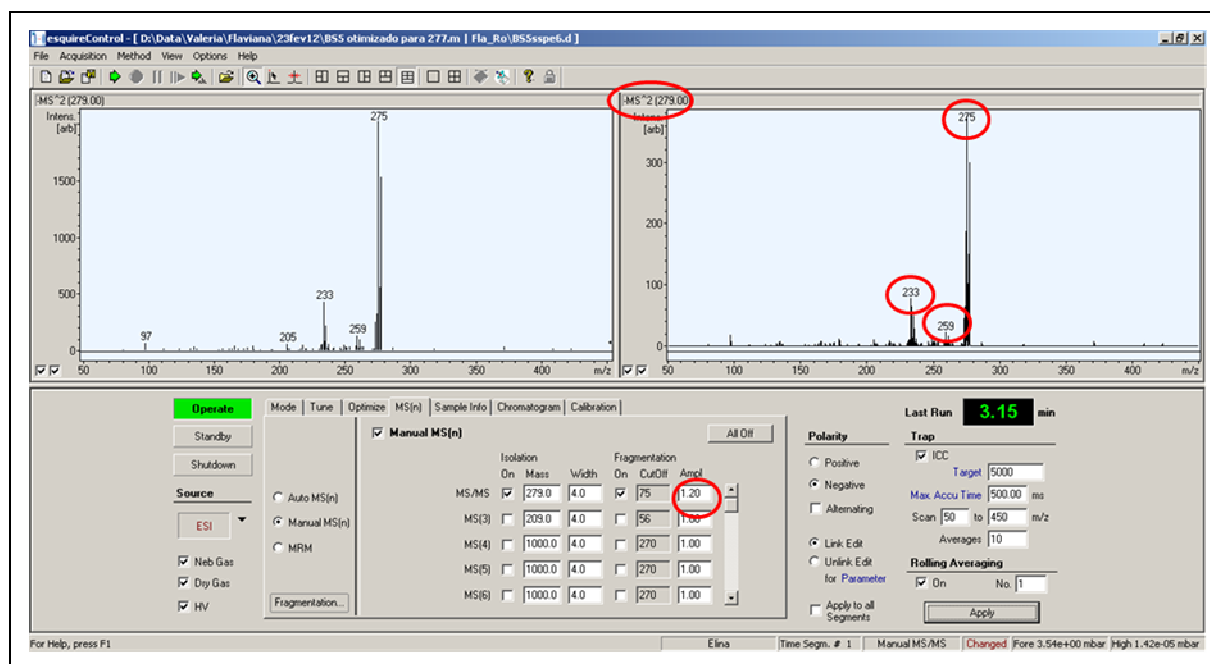


Figura 69. Espectro de massas da fragmentação do íon 279 presente na amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ e analisada por (-)-ESI-MS/MS em amplitude de 1,20.

5.3.5. Comparação das técnicas GC/qMS, GC×GC/TOF-MS e (-)-ESI-MS/MS

Ácidos naftênicos são compostos polares presentes em baixa concentração em petróleo e seus derivados. A análise cromatográfica desses ácidos em suas respectivas matrizes necessita de sucessivas etapas de fracionamento e extração a fim de concentrar esses compostos. A derivatização é outra etapa importante para viabilizar a detecção desses compostos por cromatografia gasosa.^{3,13,41,48,49,51,95-98}

Neste estudo, ácidos naftênicos presentes na fração pesada de petróleo P5 foram submetidos à pré-fracionamento em coluna aberta, seguido de extração SPE (P5-F6-Dab-Al₂O₃) para posterior análise cromatográfica mono e bidimensional. Na análise em GC×GC/TOF-MS da amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ derivatizada foram detectados ácidos naftênicos das famílias Z= 0, -2, -4, -6 e -8. A classe de compostos majoritários foram os ácidos naftênicos tricíclicos, seguido pelos ácidos bicíclicos. Os ácidos tricíclicos apresentam de 12 a 19 átomos de carbono e os bicíclicos entre 11 e 20 átomos de carbono. Essa mesma amostra analisada em GC/qMS no modo SCAN detectou compostos alifáticos entre 6 e 18 átomos de carbono, porém, com picos cromatográficos com intensidades abaixo do limite de S/R 3 necessário para uma análise qualitativa. Quando analisados no modo SIM os mesmos compostos alifáticos foram detectados com picos pouco intensos, porém bem definidos. Na

RESULTADOS E DISCUSSÕES

análise GC×GC os ácidos alifáticos também foram detectados em baixa concentração, apresentam-se em nível de traços e representam apenas 0,52% de todos os ácidos naftênicos detectados na amostra. Ácidos naftênicos monocíclicos não foram detectados nas análises em GC/qMS e, em GC×GC somente 1 composto foi detectado. Na análise GC×GC/TOF-MS da amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃ as famílias Z= -6, -4 e -8 foram detectadas em maior abundância, representando 52,03%, 30,72% e 15,50% dos ácidos naftênicos presentes na amostra, respectivamente. A análise no modo SIM em GC/qMS, para íons de ácidos dessas famílias Z apresentaram UCM em todos os casos. Os resultados obtidos em GC/qMS para classes majoritárias presentes em P5-F6-Dab-Al₂O₃ apresentam o mesmo comportamento observado na análise das misturas técnicas. Regiões com grande quantidade de compostos e presença de ácidos naftênicos cíclicos apresentam com maior frequência a ocorrência de UCM, e consequente dificuldade de detecção, mesmo empregando o modo de íons selecionados.

A proposta inicial desse trabalho era usar a técnica de ionização branda (-)-ESI-MS/MS para detecção de ácidos naftênicos em amostras de petróleo sem que essa passasse por qualquer tipo de fracionamento, concentração ou derivatização. A análise da amostra de fração pesada de petróleo P5, submetida a (-)-ESI-MS/MS, apresentou somente os compostos bicíclicos como majoritários na amostra, sendo esses resultados parcialmente conflitantes com os resultados obtidos na GC×GC, uma vez que os ácidos bicíclicos foram detectado como a segunda classe mais abundante. Uma nova análise em (-)-ESI-MS/MS foi realizada com a amostra P5 submetida às mesmas etapas de fracionamento e SPE da amostra P5 injetada em cromatógrafo gasoso mono- e bidimensional, amostra P5-F6-Dab-Al₂O₃, porém sem derivatização e diluída em acetonitrila com agente ionizante. Os resultados encontrados nessa análise apresentaram-se bastante parecidos com obtidos na análise GC×GC/TOF-MS. Acusaram a presença de ácidos majoritários Z= -6 contendo entre 12 e 20 átomos de carbono, sendo que alguns desses só podem ser visto quando ampliado o espectro de massas (Figura 70), uma vez que eluem próximos a compostos bicíclicos, segunda classe mais abundante na análise GC×GC/TOF-MS. Nessa análise foram detectados compostos bicíclicos que apresentam entre 19 e 21 átomos de carbono, na análise GC×GC foram detectados compostos ácidos entre 11 e 20 átomos de carbonos.

O pico com íon pseudo-molecular 279 apresenta-se como uma incógnita, ele é um íon que acusa a presença do ácido bicíclico C18. Este íon foi detectado como um dos ácidos naftênicos presentes na amostra tanto na análise GC×GC/TOF-MS quanto na (-)-ESI-MS. Na

RESULTADOS E DISCUSSÕES

análise (-)-ESI-MS da amostra bruta, onde foram detectados como compostos majoritários somente ácidos bicíclicos este foi confirmado pela segunda fragmentação (MS^2) como o ácido bicíclico C18. No entanto, quando analisada a amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 , embora esse continue sendo o pico majoritário, a análise MS^2 em diferentes amplitudes não conseguiu obter quebra característica de ácido naftênico para este composto. Esses resultados levaram a concluir que, embora este composto esteja presente na amostra, à totalidade da presença do íon 279 também pode ser oriunda de outro composto mais estável, em alta concentração, não permitindo fragmentação MS^2 em intensidade suficiente para ser detectada na análise.

A análise da amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 detectou os mesmos compostos naftênicos tricíclicos encontrados na análise GC×GC/TOF-MS e também a presença de compostos bicíclicos, segunda família mais abundante na amostra.

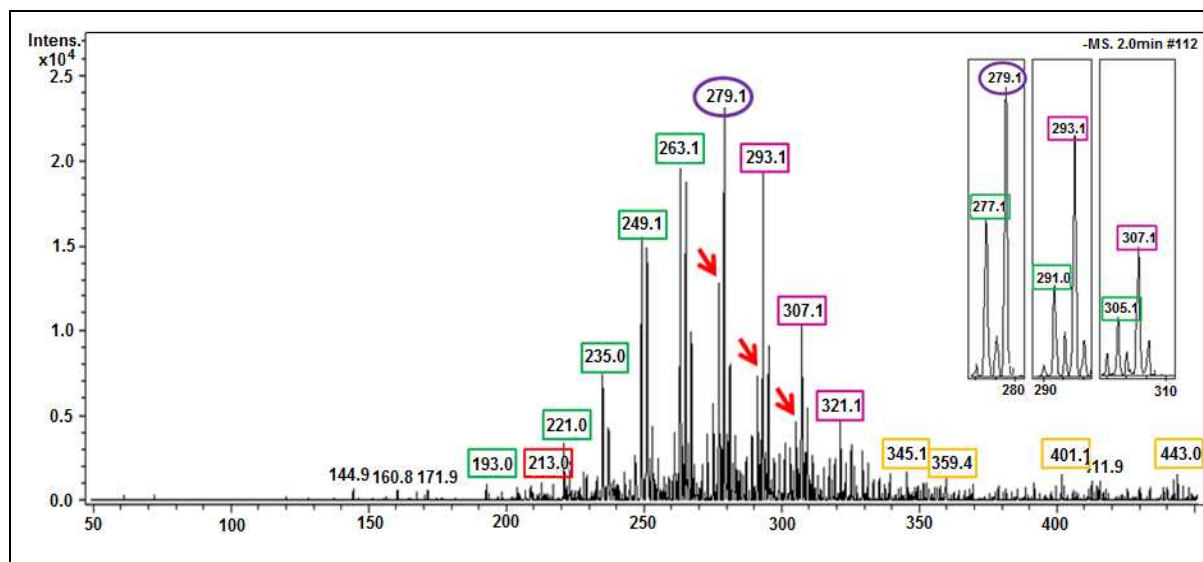


Figura 70. Espectro de massas obtido na análise (-)-ESI-MS para a amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 com ampliação para visualização dos picos marcados com setas vermelhas.

Os resultados (-)-ESI-MS para a amostra P5-F6-Dab- Al_2O_3 são muito similares aos obtidos na análise por cromatografia bidimensional abrangente. A similaridade de informações oferecidas pelas duas técnicas leva a concluir que, mesmo utilizando um método de ionização branda, que por definição priorizaria a ionização dos compostos ácidos na matriz hidrocarbônica, sem etapas de concentração dos compostos de interesse, a técnica pode levar a resultados errôneos por saturação da câmara de ionização do ESI-MS.

5.4. RESUMO DOS RESULTADOS

As três técnicas cromatográficas e espectroscópicas avaliadas nesse trabalho apresentaram resultados coerentes, demonstrando que qualquer uma delas é uma boa opção para análise de ácidos naftênicos. A escolha da técnica vai estar associada ao objetivo da análise e disponibilidade logística. As amostras usadas (misturas técnicas comerciais, amostras de águas e fração de petróleo) serviram para demonstrar que, independente da matriz e do equipamento usado para a análise, se a amostra for submetida a um pré-tratamento adequado, qualquer uma das técnicas instrumentais apresenta resultados com um número de pontos concordantes significativos.

As análises em GC/qMS usando o conjunto de informações oferecidos pelo modo SIM e SCAN pode ser uma alternativa interessante, facilmente disponível em laboratórios e de menor investimento para a análise de ácido naftênicos. Os cromatogramas no modo SCAN oferecem informações que facilitaram a otimização do método SIM. No modo SIM o número de compostos detectados geralmente é superior ao do modo SCAN, uma vez que ocorre a limpeza do cromatograma pelo monitoramento somente dos íons de interesse.

A GC×GC/TOF-MS resolve problemas enfrentados na 1D-GC para amostras complexas, como petróleos e seus derivados, superando problemas de separação pouco eficiente nas regiões de maior acúmulo de compostos, que culminam nas conhecidas UCMs.

Na GC×GC a maior capacidade de separação, capacidade de pico, detectores mais sensíveis e software com alta capacidade de deconvolução, permitem identificar um número bem superior de compostos quando comparados a 1D-GC. A classificação espacial é uma excelente ferramenta para a identificação, pois dispõe, de forma ordenada, os compostos no espaço bidimensional de tal forma que é possível prever a localização de um determinado composto a partir de características químicas. Outro fato importante para a identificação dos ácidos naftênicos por GC×GC/TOF-MS foi o uso da deconvolução espectral que permite a elucidação de picos muito próximos e que podem gerar resultados falso-positivos quando se quer identificar positivamente um determinado composto. Ainda em relação ao GC×GC/TOF-MS, a possibilidade de analisar o diagrama de cores com a ferramenta AIC, forneceu um *clean-up* que favoreceu muito a distribuição espacial e a consequente identificação dos ácidos naftênicos nas amostras estudadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A ESI-MS/MS, por sua vez é uma técnica adequada e promissora quando se deseja fazer um *screening* da amostra. As principais vantagens da técnica são: não necessitar de derivatização, tempo de análise curto após otimização do método analítico para a identificação, pois dispõe, de forma ordenada, os compostos no espaço bidimensional de tal forma que é possível prever a localização de um determinado composto a partir de características químicas. Isto faz com que, mesmo sem um detector espectroscópico (com é o caso do TOF-MS) a distribuição espacial seja uma forma adicional de identificação dos constituintes de uma mistura complexa, ficando geralmente entre 2 e 3 minutos, além disso não exige grandes tratamentos de dados, como os executados na 1D-GC e principalmente na 2D-GC.

Em relação às amostras estudadas, pode-se constatar que as amostras aquosas estudadas apresentaram perfis semelhantes, indicando que as técnicas usadas foram adequadas, com diferenças sutis no que se refere ao tipo de ácidos presentes e ao teor total de ácidos, avaliado de forma semi-quantitativa. Como as amostras foram fornecidas pela Petrobrás, sem maiores detalhes quanto à sua origem, a preocupação deste trabalho foi apenas de desenvolvimento do método analítico, não sendo feita nenhuma discussão sobre a comparação entre os teores de ácidos em cada amostra. O que se pode confirmar também foi a inexistência de uma relação direta entre pH e teor e qualidade dos ácidos naftênicos encontrados.

A análise das duas misturas técnicas reforçou a dificuldade encontrada na análise destes compostos, uma vez que estas duas amostras são as únicas existentes comercialmente para uso como referência na análise de ácidos naftênicos. Como pode ser observada, a composição das duas amostras é bastante diferente e muito complexa. A completa identificação individual dos constituintes só poderia ser realizada após a síntese de alguns padrões que permitissem a confirmação da identidade. Entretanto, foram úteis na delimitação do espaço bidimensional para cada família de ácidos identificada e também para a confirmação da eficiência das técnicas analíticas usadas.

A análise da amostra fração pesada de petróleo (fornecida pela Petrobras) indicou que a mesma é rica em ácidos naftênicos os quais só puderam ser adequadamente analisados após o *clean-up*. Neste caso, o uso de uma fase estacionária específica foi fundamental para a identificação mais precisa dos ácidos presentes.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados demonstram a aplicabilidade das três técnicas analíticas escolhidas para a análise dos ácidos naftênicos nas diferentes amostras estudadas. A técnica de GC/qMS é mais barata e disponível na maioria dos laboratórios e também muito citada na literatura para este tipo de analito. A técnica de ESI-MS/MS, por outro lado, apresenta como maior vantagem à rapidez da análise a possibilidade de uso em determinações de rotina para o controle de qualidade de amostras petroquímicas. Esta é também uma técnica muito promissora quando se quer comparar diversas amostras através de uma impressão digital das mesmas. Além disso, não requer muitas etapas de manuseio da amostra e nem derivatização.

Obviamente, devido à maior resolução das técnicas cromatográficas, sempre haverá maior separação quando estas técnicas forem usadas, mas este grau de informação nem sempre é necessário e, nestes casos a ESI-MS/MS se torna mais interessante para uma rápida varredura de amostras.

A técnica de GC×GC/TOF-MS apresentou os melhores resultados em termos de identificação, classificação e comparação entre amostras. A grande vantagem neste caso está na possibilidade de gerar diagramas ordenados de picos no espaço bidimensional permitindo um maior grau de certeza na identificação dos compostos. É possível, como já foi citado antes, delinear regiões típicas de valores particulares de Z e de n e ter um perfil padrão que auxilia na identificação destes compostos em misturas complexas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS

1. Silva, S.L.; Silva, A.M.S.; Ribeiro, J.C.; Martins, F.G.; da Silva, F.A.; Silva, C.M.; *Anal. Chem. Acta.* doi: 10.1016/j.aca.2011.09.010.
2. Ashe, T.R. *Energy Fuels* 1991, 5, 356.
3. St. John, W.P.; Rughani, J.; Green, S.A.; McGinnis, G.D. *J. Chromatogr. A* 1998, 807, 241.
4. Green, J. B.; Stierwalt, B. K.; Thomson, J. S.; Treese, C. A. *Anal. Chem.* 1985, 57, 2207.
5. Clemente, J. S.; Fedorak, P. M. *Chemosphere* 2005, 60, 585.
6. Zhenbo, L.; Songbai, T.; Yuchun, Z.; Yi, D.; Lihong, Z. *Chin. J. Geochem.* 2005, 24, 67.
7. Scott, A. C.; Whittal, R. M. .; Fedorak, P. M. *Sci. Tot. Environm.* 2009, 407, 2451.
8. Clemente, J.S.; Prasad, N.G.N.; MacKinnon, M.D.; Fedorak, P.M. *Chemosphere* 2003, 50, 1265.
9. Hao, C.; Headley, J.V.; Peru, K.M.; Frank, R.; Yang, P.; Solomon, K.R. *J. Chromatogr. A* 2005, 1067, 277.
10. Wang, X.; Kasperski, K.L. *Anal. Methods* 2010, 2, 1715.
11. Nascimento, L.R.; Rebouças, L.M.C.; Koike, L.; Reis, F.A.M.; Soldan, A.L.; Cerqueira, J.R.; Marsaioli, A.J.; *Org. Geochem.* 1999, 30, 1175.
12. Shepherd, A.G.; van Mispelaar, V.; Nowlin, J.; Genuit, W.; Grutters, M.; *Energy Fuels* 2010, 24, 2300.
13. de Campos, M.C.V.; Conceição, E.; Sanches Filho, P.J.; Piatnicki, C.M.S.; Caramão, E.B. *J. Chromatogr. A* 2006, 1105, 95.
14. Hsu, C.S.; Dechert, G.J.; Robbins, W.K.; Fukuda, E.K.; *Energy Fuels* 2000, 14, 217.
15. Merlin, M.; Guigard, S.E.; Fedorak, P.M.; *J. Chromatogr. A* 2007, 1140, 225.
16. Rudzinski, W.E. Oehlers, L.; Zhang, Y. *Energy Fuels* 2002, 16, 1178.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

17. Barrow, M.P.; Headley, J.V.; Peru, K.M.; Derrick, P.J.; *Energy Fuels* 2009, 23, 2592.
18. Headley, J.V.; Peru, K.M. *Anal. Chem.*; 2007, 79, 6222.
19. Gabryelski, W.; Froese, K.L.; *Anal. Chem.* 2003, 75, 4612.
20. Thomas, J. E.; Fundamentos de Engenharia de Petróleo - Rio de Janeiro: Editora Interciência: Petrobras, 2001.
21. Tissot, B.P.; Welte, D.H.; Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg. Springer-Verlag. 1984, p.215-228.
22. Conaway, C.F. The Petroleum Industry: A Nontechnical Guide – Oklahoma:PennWell Publishing Company, 1999.
23. Kirk-othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. V17. Wiley-Interciência. New York. 1984, p.110-201.
24. Wuithier, P. El Petróleo – Refino y Tratamiento Químico. 1971. Editorial Blume. Madri, p.43.
25. Beens, J.; Brinkman, U.A.Th. *Tr. Anal. Chem.* 2000, 19, 260.
26. Speight, J.G. *Handbook of petroleum product analysis*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2002.
27. Farias, R.F. *Introdução a Química do Petróleo*; Ciência Moderna: Rio de Janeiro, 2008.
28. <http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/> visitada em 19/02/2012.
29. Uller, V.C.; Dissertação de Mestrado. UFRJ. Brasil. 2007.
30. Bannwart, A. C.; Trevisan, O. V.; *CEPETRO ONLINE, Centro de Estudos de Petróleo*. Campinas, Maio de 2006, Ano 6, N° 19.
31. <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/petroleo-gas-natural-e-derivados/petroleo-e-derivados> on line em 07abril2012.
32. Mothé, C. G.; Silva Jr.; C.S. TN Petróleo nº57, 76, Nov/dez 2007.
33. Merdrignac, I.; Espinat, D.; *Oil Gas Science Techn. – Rev. IFP*, 2007, 62, 7.
34. Sklo, S. A.; *Fundamentos do Refino do Petróleo*; Interciência: Rio de Janeiro, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

35. Hunt, J. M.; Philp, R. P.; Kvenvolden, K. A.; *Org. Geochem.* 2002, 33, 199.
36. Jaffé, R.; *Org. Geochem.* 1992, 18, 195.
37. Ahsan, A.; *Pet. Geol.* 1997, 14, 55.
38. Lieberman, N. P. *Troubleshooting Process Operations*, 4th edition, PennWell Publishing Company:Oklahoma,2009.
39. Babaian-Kibala, E.; *Oil Gas J.* 1994, 31, 35
40. Seifert, W. K.; Teeter, R. M.; Howells, W. G.; Cantow, M. J. R.; *Anal. Chem.* 1969, 41, 554.
41. Holowenko, F.M.; MacKinnon, M.D.; Fedorak, P.M.; *Wat. Res.* 2002, 36, 2843.
42. Rogers, V.V.; Liber, K.; MacKinnon, M.D. *Chemosphere* 2002, 48, 519.
43. Yen, T-W.; Marsh, W.P.; MacKinnon, M.D.; Fedorak, P.M. *J. Chromatogr. A* 2004, 1033, 83.
44. Lochte, H.L. *Ind. Eng. Chem.* 1952, 44, 2597.
45. Kirk-othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. V15. Wiley-Intercience. New York. 1984, p.749-753.
46. Qian, K.; Robbins, W.K.; Cooper, H. J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; *Energy Fuels* 2001, 15, 1505.
47. Laredo, G.C.; López, C.R.; Álvarez, R.E.; Cano, J.L.; *Fuel* 2004, 83, 1689.
48. Tomcczyk, N.A.; Winans, R.E.; *Enegy. Fuels* 2001, 15, 1498.
49. Clemente, J.S.; Fedorak, P.M.; *J. Chromatogr. A* 2004, 1047, 117.
50. Seifert, W. K.; Teeter, R. M.; *Anal. Chem.* 1969, 41, 786.
51. Headley, J. V.; Peru, K. M.; Barrow, M. P.; *Mass Spectrom. Rev.* 2009, 28, 121.
52. Havre, T.E., Sjöblom, J.; Vinstad, J.E.; *J. Dispersion Sci. Technol.* 2003, 24, 789.
51. Meredith, W.; Kelland, S-J.; Jones, D.M.; *Org. Geochem.* 2000, 31, 1059.
52. Seifert, W.K.; *Anal. Chem.* 1969, 41, 1638.
53. Seifert, W.K.; *Anal. Chem.* 1970, 42, 180.
54. Jaffé, R.; Gallado, M. T.; *Org. Geochem.* 1993, 20, 973.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

55. McKenzie, A. S.; Patience, R. L.; Yon, D. A.; Maxwell, J. R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982, 46, 783.
56. Shen, J.; *Anal. Chem.* 1981, 53, 475.
57. Rostad, C. E.; Hostettler, F. D.; *Environ. Forensics* 2007, 8, 129.
58. Dzidic, I.; Somerville, A.C.; Raia, J.C.; Hart, H.V.; *Anal. Chem.* 1988, 60, 1318.
59. Ropital, F.; *Materials Corrosion* 2009, 60, 495.
60. Turnbull, A.; Slavcheva, E.; Shone, B.; *Corrosion* 1998, 54, 922.
61. Slavcheva, E.; Shone, B.; Turnbull, A.; *British Corrosion J.* 1999, 34,125.
62. Gutzeit, J.; *Mat. Perform.* 1977, 16, 24.
63. Frank, R. A.; Kavanagh, R.; Burnison, B. K.; Arsenault, G.; Headley, J. V.; Peru, K. M.; Van Der Kraak, G.; Solomon, K. R.; *Chemosphere*, 2008, 72, 1309.
64. Han, X.; Mackinnon, M.D.; Martin, J.W.; *Chemosphere*, 2009, 76, 63.
65. Drzewicz, P.; Afzal, A.; El-Din, M. G.; Martin, J. W.; *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 12067.
66. Anderson, J.; Wiseman, S. B.; Moustafa, A.; El-Din, M. G.; Liber, K.; Giesy, J. P.; *Water Research* 2012, 46, 1662.
67. Hagen, M. O.; Garcia, E. G.; Oladirana, A.; Karpmana, M.; Mitchella, S.; El-Din, M. G.; Martin J. W.; Belosevica, M.; *Aquatic Toxicol.* 2012, 109, 143.
68. Quesnel, D. M.; Bhaskar, I. M.; Gieg, L. M.; Chua, G.; *Chemosphere* 2011, 84, 504.
69. Rowland, S. J.; Jones, D.; Scarlett, A. G.; West, C. E.; Hin, L. P.; Boberek, M.; Tonkin, A.; Smith, B. E.; Whitby, C.; *Scien. Total Environ.* 2011, 409, 2936.
70. Frank, R.A.; Fischer, K.; Kavanagh, R.; Burnison, B.K.; Arsenault, G.; Headley, J.V.; Peru, K.M.; Van der Kraak, G.; Solomon, K.R.; *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 266.
71. Jones, D.M.; Watson, J.S.; Meredith, W.; Chen, M.; Bennet, B.; *Anal. Chem.* 2001, 73, 703.
72. Headley, J. V.; McMartin, D. W.; *J. Environ. Sci. Health* 2004, 39, 1989.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

73. MacKinnon, M. D.; Boerger, H.; *Water Pollut. Res. J. Can.* 1986, 21, 496.
74. Clemente, J. S.; *MSc Thesis*, University of Alberta, Canada, 2004.
75. Jivraj, M. N.; MacKinnon, M. D.; Fung, B.; *Technique report. for Syncrude Res. Centre*, Canada 1997, 12.
76. Fuhr, B.; Bajac, B.; Blackmore, T.; Rahimi, P.; *Energy Fuels* 2007, 21, 1322.
77. Kharrat, A. M.; Zacharia, J.; Cherian, V. J.; Anyatonwu, A.; *Energy Fuels* 2007, 21, 3618.
78. Fan, T.; Buckley, J. S.; *Energy Fuels* 2002, 16, 1571.
79. Caramão, E. B.; Gomes, L. M. F.; Bristoti, A.; Oliveira, M. D.; Lanças, F. M.; *Fuel Sci. Technol.* 1990, 8, 881.
80. Lanças, F. M.; Caramão, E. B.; *Fuel Sci. Technol.* 1996, 14, 417.
81. Borgund, A. E.; Erstad, K.; Barth, T.; *J. Chromatogr. A* 2007, 1149, 189.
82. Borgund, A. E.; Erstad, K.; Barth, T.; *Energy Fuels* 2007, 21, 2816.
83. Miller, R.; *Anal. Chem.* 1982, 54, 1742.
84. Saab, J.; Mokbel, I.; Razzouk, A.C.; Ainous, N.; Zydowicz, N.; Jose, J.; *Energy Fuels* 2005, 19, 525.
85. Gruber, L.D.A. Dissertação de Mestrado. 2009. UFRGS. Brasil.
86. Headley, J. V.; Peru, K. M.; McMartin, D. W.; Winkler, M.; *J. AOAC Internat.* 2002, 85, 182.
87. Wong, D. C.; Van Compernelle, R.; Nowlin, J. G.; O'Neal, D. L.; Johnson, G. M.; *Chemosphere* 1996, 32, 1669.
88. Fan, T-P.; *Energy Fuel*, 1991, 5, 371.
89. Shepherd, A.G; Sorbie, K.S.; Thomson, G.B.; Westacott, R.E.; *Energy Fuels* 2010, 24, 4387.
90. Venddeuvre, C.; Bertoncini, F.; Duval, L.; Duplan, J-L.; Thiébaud, D.; Hennion, M-C.; *J. Chromatogr. A* 2004, 1056, 155.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

91. Bataineh, M.; Scott, A.C.; Fedorak, P.M.; Martin, J.W.; *Anal. Chem.* 2006, 78, 8354.
92. de Campo, R.; Barrow, M.P.; Shepherd, A.G.; Salisbury, M.; Derrick, P.J.; *Energy Fuel*, 2009, 23, 5544.
93. Teräväinen, M.J.; Pakarinen, J.M.H.; Wickström, K.; Vainiotalo, P.; *Energy Fuel*, 2007, 21, 266.
94. Gough, M.; Rowland, S.; *Energy Fuels* 1991, 5, 869.
95. Brient, J. A.; Wessner, P. J.; Dolly, M. N.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1995, URSS, 1017. John Wiley & Sons, New York.
96. McCarthy, R. D.; Duthie, A. H.; *J. Lipid Res.* 1962, 3, 117.
97. Arpino, P.; Schmitter, J. M.; *Anal. Chem.* 1977, 49, 1222.
98. Jaffé, R.; Albrecht, P.; Oudin, J. L.; *Org. Geochem.* 1988, 13, 483.
99. Dallüge, J.; Beens, J.; Brikman, U. A. Th.; *J. Chromatogr. A* 2003, 100, 69.
100. Green, S. W.; *Vapor Phase Chromatography*; Butterworths: Londres, 1957, vol.388.
101. Harrison, G. F.; Knight, P.; Kelly, R. P.; Heath, M. T.; *Gas Chromatography*; Butterworths:Londres, 1958; vol.216.
102. Liu, Z. Y.; Phillips, J. B.; *J. Chromatogr. Sci.* 1991, 29, 227.
103. Marriott, P. J.; Shellie, R.; *TrAC Trends Anal. Chem.* 2002, 21, 573.
104. Von Muhlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. *Quím. Nova* 2007, 30, 682.
105. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brikman, U. A. Th.; *TrAC Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 540.
106. Kristenson, E. M.; Korytar, P.; Danielsson, C.; Kallio, M.; Brandt, M.; Makela, J.; Vreuls, R. J. J.; Beens, J.; Brinkman, U. A. Th.; *J. Chromatogr. A* 2003, 1019, 65.
107. Instruction Manual Pegasus and ChromaTOF Software. Version 3.3x. September 2007. LECO Corporation. St. Joseph.
108. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brikman, U. A. Th.; *TrAC Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 438.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

109. Barceló, D. *Comprehensive Analytical Chemistry – Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*. 2009. Elsevier. Amsterdam.
110. Bertsch, W.; *J. High Resol. Chromatogr.* 2000, 23, 167.
111. Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U.A.Th.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 67.
112. West, C. E.; Jones, D.; Scarlett, A. G.; Rowland, S. J.; *Sci. Total Environ.* 2011, 409, 4125.
113. Von Mühlen, C.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2007.
114. Machado, M. E.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2011.
115. Luz, L. P.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2010.
116. Silva, J. M.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. Brasil. 2009.
117. Quagraine, E. K.; Peterson, H.G.; Headley, J.V.; *J. Environ. Sci. Health Part A*, 2005, 40,685.
118. Lo, C.C.; Brownlee, B.G.; Bunce, N.J.; *Anal. Chem.* 2003, 75, 6394.
119. Crotti, A.E.M.; Vessecchi, R.; Lopes, J.L.C.; Lopes, N.P. *Quím. Nova* 2006, 29, 287.
120. HCT ultra, User Manual Volume 1 Theory – Bruker Daltonics®; Versão 1.2.1, 2006.
121. Fenn, F.B.; Whitehouse, C.M.; Dreyer, R.N.; Yamashita, M.; *Anal. Chem.* 1985, 57, 675.
122. Porter, D.J; Mayer, P.M.; *Energy Fuels* 2004, 18, 987.
123. Borges, J. F. de C.; Dissertação de Mestrado. UNIT. Brasil. 2011.
124. Caramão, E. B.; Tese Doutorado. UNICAMP. Brasil.1991.
125. Lanças, F. M. ; Caramão, E. B.; *Anal. Letters* 1996, 14, 417.
126. Ventura, T. V.; Kenig, F.; Reddy, C. M.; Frysinger, G. S.; Nelson, R. K.; Mooy, B. V.; Gaines, R. B. *Org. Geochim.* 2008, 39, 846.
127. de Campos, M.C.V. Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2005.
128. Phillips, J. B.; Beens, J.; *J. Chromatogr. A* 1999, 856, 331.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

129. Mondelo, L.; Tranchida, P. Q.; Dugo, G.; *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27,101.
130. Peñuela, G. A.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A*, 1998, 795, 93.
131. Focant, J.-F.; Cochran, J.W.; Dimandja, J.-M.D.; DePauw, E.; Sjödin, A.; Turner, W.E.; Patterson Jr., D.G.; *Analyst*, 2004, 129, 331.