

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ALCATRÃO DE CARVÃO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO ÁCIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS DO TIPO QUADRUPOLAR

Jefferson Costa Almeida¹, Jaqueline Franciele de Carvalho Teles¹, Juliana Macedo da Silva, Maria Elisabete Machado², Elina Bastos Caramao¹²

¹ Departamento de Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, Sergipe, Brasil

² Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, elina@ufrgs.br;

Resumo

O alcatrão é um líquido obtido pela degradação térmica do carvão mineral. Ele é uma mistura complexa, rica em hidrocarbonetos poliaromáticos, e em menores proporções, compostos contendo heteroátomos, como os nitrogenados (CN). Carbozóis e quinolinas são obtidos exclusivamente a partir do alcatrão do carvão e usados na produção de fármacos e corantes para a indústria. Métodos convencionais de isolamento de CN a partir do alcatrão envolvem uma série de etapas de extração, o que torna um processo demorado e caro. O objetivo desse trabalho foi usar um método simples de extração para separar os compostos nitrogenados em alcatrão e identificar esses compostos por GC×GC/qMS. O alcatrão foi obtido a partir da pirólise rápida do carvão mineral a 700°C. Para a extração ácida utilizou-se 0,2 g da amostra do alcatrão dissolvidos em 5 mL de diclorometano e extraiu-se 3 vezes com 2 mL com HCl 10%, os extratos ácidos foram combinados e o pH foi ajustado para 12. As bases foram regeneradas com 15mL de diclorometano (3 x 5mL) e evaporadas a 1mL à temperatura ambiente. O extrato obtido foi analisado por GC×GC/qMS, e os dados foram analisados utilizando os softwares Image e Excel™. Compostos pertencentes as classes quinolinas e benzoquinolinas foram identificados com boa separação cromatográfica, boa semelhança espectral e excelente relação sinal/ruído.

Palavras-Chave: carvão, pirólise, alcatrão, extração ácida, GCxGC/qMS

1. Introdução

Os compostos nitrogenados, nos combustíveis fósseis, apresentam-se como uma mistura complexa de hidrocarbonetos poliaromáticos, contendo principalmente um átomo de nitrogênio. São espécies heterocíclicas do tipo pirrólica e piridínica, embora aminas primárias também estejam presentes.

Os compostos nitrogenados em combustíveis fósseis e a sua especiação ainda é largamente desconhecida. A importância de se conhecer as estruturas químicas e quantidades de compostos nitrogenados reside no fato de que, na posse de tais informações, consegue-se desenvolver e aplicar com maior eficácia métodos de remoção e manipulação segura desses compostos em diferentes matrizes. Com isso, a otimização de técnicas de separação, identificação e quantificação desses compostos ganha grande destaque para que seja possível sua identificação nas mais variadas matrizes e para que os limites de detecção e quantificação de tais métodos sejam cada vez menores e contemplem um número maior de compostos em diferentes amostras [SILVIA, 2014]

O alcatrão é obtido a partir do carvão, um combustível fóssil, sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, que foram submetidos a uma série de processos biológicos, geoquímicos e geológicos [JINSHENG, 2009].

O alcatrão possui pouca solubilidade em água, pois ele é extremamente rico em compostos aromáticos, tais como hidrocarbonetos policíclicos, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno, e xilenos), além de hidrocarbonetos alifáticos. Grande parte desses componentes químicos presentes no alcatrão são tóxicos, chegando a ser cancerígenos ou mutagênicos.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de identificar compostos nitrogenados no alcatrão do carvão, empregando a extração ácida e a identificação dos compostos nitrogenados foi realizada por GC×GC/qMS.

1.1 Pirólise

Para a obtenção do alcatrão, o carvão pode ser submetido ao processo de pirólise, o qual envolve a destilação destrutiva de compostos orgânicos, na ausência de oxigênio. Os principais produtos gerados são resíduo sólido carbonáceo (coque ou *char*), líquido (alcatrão) e gases. O alcatrão pode ser refinado objetivando a produção de uma variedade de produtos químicos, e seu rendimento durante a carbonização corresponde a 2,5 – 4% em massa do carvão. Já os gases produzidos durante o processo têm seu principal uso como combustível [LADNER, 1988].

No processo de pirólise o material geralmente é aquecido entre 400 e 800 °C, as proporções dos subprodutos gerados

dependem do método de pirólise empregado (pirólise lenta ou carbonização, pirólise rápida e gaseificação), dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado [BRIDGWATER, 2014].

1.2 Extração

Devido aos baixos níveis de concentração dos compostos nitrogenados e do teor de complexidade das amostras, etapas de isolamento e fracionamento, de acordo com as características químicas dos interferentes e compostos de interesse, podem tornar-se necessárias para a determinação de nitrogenados em derivados de carvões.

Os hidrocarbonetos presentes em amostras de combustíveis prejudicam a detectabilidade dos compostos nitrogenados, em análises cromatográficas. Portanto, esses interferentes devem ser removidos afim de não prejudicar sua detecção e identificação.

A separação entre compostos nitrogenados de caráter neutro e básico é comumente efetuada através de etapas de pré-fracionamento da amostra. Nos compostos nitrogenados básicos podem ser separados através da extração ácida com utilização de HCl e H₂SO₄, por exemplo; já os compostos neutros podem ser isolados através da ação de adsorventes como óxido de alumínio [MAO, 1995]. As técnicas de fracionamento são

morosas e, podem não proporcionar boa quantificação [ADAM, 2009]. Assim, técnicas mais simples, com baixo consumo de solventes, são preferíveis

1.3 Caracterização da amostra

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma técnica que apresenta algumas importantes vantagens quando comparada à 1D-GC, como significativo aumento de capacidade de pico, seletividade e sensibilidade, além de favorecer a ocorrência de estruturação na distribuição dos picos no espaço de separação, de acordo com a natureza da fase estacionária e da polaridade dos compostos presentes na amostra; A GC × GC utiliza dois mecanismos ortogonais de separação a fim de aumentar o poder de resolução e capacidade de pico da técnica, através do aumento de seletividade. A técnica é muito empregada na caracterização de amostras complexas, como as petroquímicas [CORTES, 2009]. O emprego da GC×GC para análise de alcatrão ainda é pouco explorado, entretanto ela apresenta um grande potencial para esse tipo de análise devido à complexidade da amostra.

2. Metodologia

2.2 Amostra e procedimento de Pirólise

Amostras de carvão do estado do Paraná foram submetidas à pirólise em escala laboratorial. O processo foi realizado no Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As condições experimentais empregadas foram 10 g de amostra, aquecimento do forno da temperatura ambiente até 700° C, com rampa de aquecimento de 100 ° C/min. Na Figura 1 pode-se visualizar o forno de pirólise empregado.



Figura 1: Foto do forno de pirólise usado para a obtenção do alcatrão.

2.2 Extração ácida, obtenção da amostra de nitrogenados

A partir do alcatrão obtido da pirólise do carvão foram realizadas as extrações ácidas a fim de obter os compostos nitrogenados livres de interferentes. Este procedimento foi baseado no trabalho Paul Burchill e colaboradores, com algumas modificações.

A extração foi realizada utilizando 0,200 g da amostra de alcatrão. Dissolvidas em 5mL de diclorometano, em seguida foi feita a extração com HCl 10% 3 vezes de 2mL por vez. Os extratos ácidos foram armazenados. Após a extração ácida, ajustou-se o pH para 12 utilizando NaOH. As bases nitrogenadas foram recuperadas com 15mL de diclorometano (3 vezes de 5mL). O extrato foi deixado na capela para evaporação do solvente. Por fim, adicionou-se 1mL de diclorometano e a amostra foi encaminhada para análise por GC×GC/qMS.

As amostras foram analisadas por GC×GC/qMS, utilizando-se o injetor no modo Split 1:20, a 280° C. As colunas cromatográficas empregadas foram OV5-MS 60m x 0,25 mm x 0,25 µm na primeira dimensão e DB-17ms 2,14 m x 0,18 x 0,18 µm na segunda dimensão. A temperatura do forno principal manteve-se inicialmente em 40 ° C por 1 min e atingiu 300° C a uma taxa de aquecimento de 4 ° C/min, permanecendo na temperatura final por 5 min. As temperaturas

da linha de transferência e da fonte de íons foram 280 ° C e 250 ° C, respectivamente.

A identificação tentativa foi realizada com base em Van Den Dool Kratz, usando índices de retenção com programação linear de temperatura (LPTRI). Os índices foram obtidos experimentalmente e comparados com aqueles reportados na literatura (NIST – MS). Tempos de retenção de uma série de n-alcenos (de 7 a 30 átomos de carbono) sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas do alcatrão, foram utilizadas para o cálculo do LTIR experimental. A diferença máxima considerada entre os valores experimentais e da literatura foi de 20 unidades para fins de identificação de um dado composto.

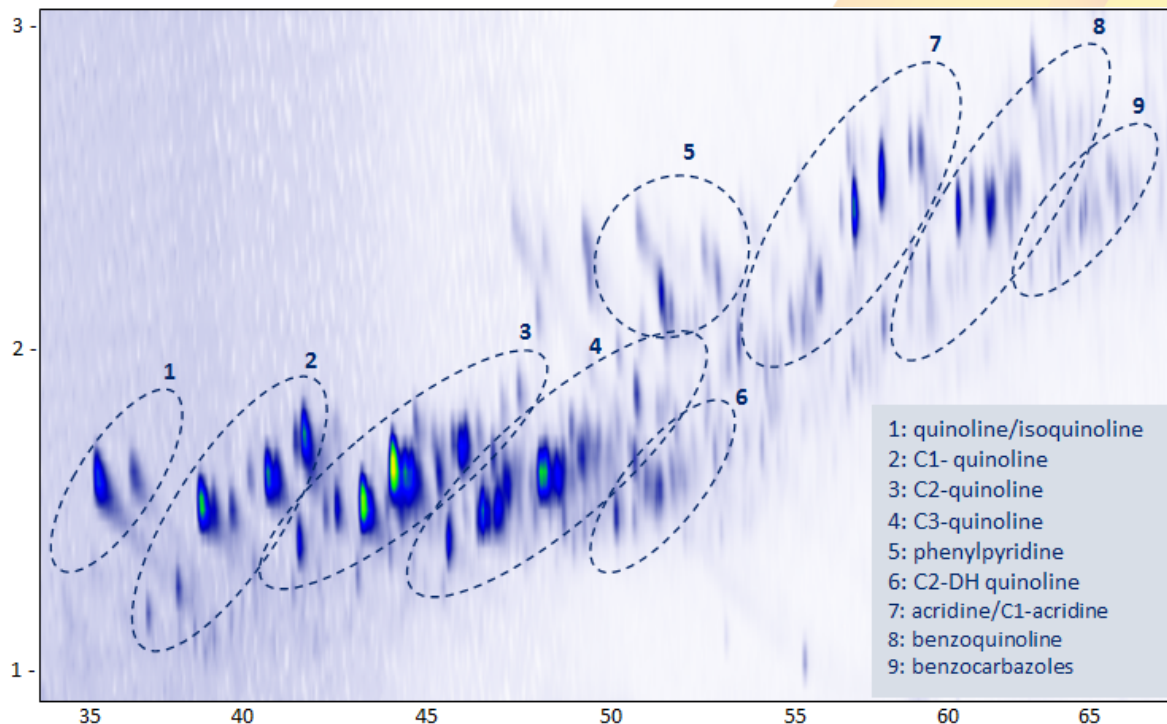


Figura 2: diagrama do alcatrão de carvão após a extração ácida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama da análise por GC×GC/qMS do alcatrão, após extração está apresentado na Figura 2. A distribuição, por sub-classes de compostos nitrogenados encontrados pode ser visualizada na Figura 3. Os resultados demonstraram que a extração ácida foi eficaz para a separação e identificação dos compostos nitrogenados de interesse.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

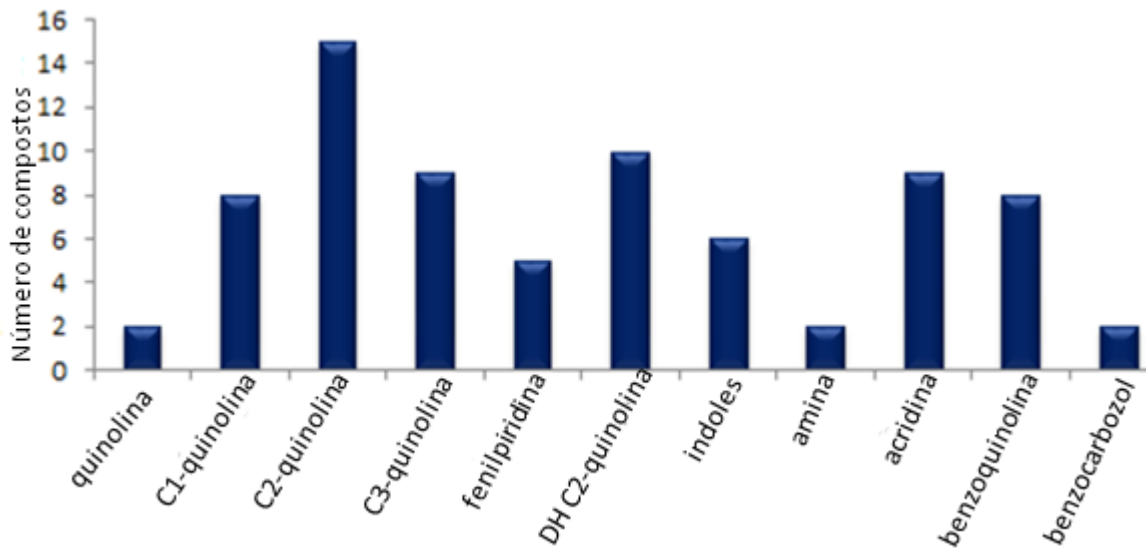


Figura 3: Distribuição dos compostos nitrogenados de acordo com as subclasses, após extração ácida.

Tabela 1: Compostos nitrogenados identificados no alcatrão após extração ácida. Asteriscos indicam compostos identificados por LTPRI.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Compostos	¹ D (min)	² D (s)	Similaridade	Formula
Quinolina	35.83	2.04	980	C9H7N
Isoquinolina	36.96	2.04	961	C9H7N
Quinolina, 2 metil*	39.03	1.96	948	C10H9N
Quinolina, C1	39.43	1.91	948	C10H9N
isoquinolina, 3 metil*	39.96	1.92	920	C10H9N
Quinolina, 3-metil*	40.50	2.04	855	C10H9N
Quinolina, 7-metil*	41.10	2.04	943	C10H9N
Quinolina, C1	41.96	2.12	944	C10H9N
Quinolina, C2	42.03	1.84	951	C11H11N
Quinolina, 4-metil	42.23	2.16	956	C10H9N
Quinolina, C1	42.70	2.08	902	C10H9N
Quinolina, C2	42.83	1.92	949	C11H11N
Quinolina, C2	43.16	2.16	895	C11H11N
Quinolina, 2,7-dimetil*	43.23	1.92	903	C11H11N
Quinolina, C2	44.03	1.96	974	C11H11N
Quinolina, 2,4-dimetil*	44.96	2.04	952	C11H11N
Quinolina, C2	45.30	2.04	956	C11H11N
Quinolina, C2	45.50	2.04	950	C11H11N
Quinolina, C2	45.56	1.76	763	C11H11N
Piridina, 3- fenil-*	45.63	2.20	905	C11H9N
Quinolina, C2	46.36	2.04	942	C11H11N
Quinolina, C2	46.66	1.84	892	C11H11N
Quinolina, C2	46.76	2.12	921	C11H11N
Quinolina, C2	47.03	2.12	961	C11H11N
Quinolina, C2	47.16	2.12	951	C11H11N
Quinolina, C2	47.56	2.16	940	C11H11N
Quinolina, C3	47.70	1.92	929	C12H13N
Quinolina, DH-C2	47.83	1.92	900	C12H13N
Quinolina, DH-C2	48.16	1.92	925	C12H13N
Quinolina, C3	48.36	2.00	908	C12H13N
Quinolina, DH-C2	48.50	2.00	927	C12H13N
Quinolina, C3	48.83	2.28	898	C12H13N
Quinolina, C3	49.16	2.00	894	C12H13N

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Compostos	¹ D (min)	² D (s)	Similaridade	Formula
Piridina, fenil-	49.36	2.52	864	C11H9N
Quinolina, C3	49.50	2.04	931	C12H13N
Quinolina, C3	49.63	2.04	941	C12H13N
Quinolina, DH-C2	49.96	2.08	929	C12H13N
Quinolina, DH-C2	50.76	2.33	951	C12H13N
Piridina, fenil-	50.96	2.64	877	C11H9N
quinolina, DH-C2	51.23	2.12	872	C12H13N
quinolina, DH-C2	51.56	2.08	910	C12H13N
quinolina, DH-C2	51.83	2.16	874	C12H13N
Piridina, fenil, C1	51.90	2.40	833	C12H11N
Quinolina, DH-C2	52.43	2.28	929	C12H13N
Quinolina, DH-C2	53.10	2.24	856	C12H13N
Piridina, fenil, C1	53.50	2.52	900	C12H11N
Carbazole	54.96	2.64	874	C12H9N
Bifenilamina C1	57.56	2.48	890	C13H13N
Benzo[h]quinolina*	58.70	2.84	959	C13H9N
Acridina	59.10	2.88	979	C13H9N
Benzoquinolina	59.96	2.96	980	C13H9N
Acridina, C1	60.90	2.68	877	C14H11N
Acridina, C1	61.43	2.68	913	C14H11N
Acridina, C1	62.30	2.88	921	C14H11N
Acridina, C1	62.70	2.92	929	C14H11N
Acridina, C1	63.30	2.84	949	C14H11N
Acridina, C1	63.90	2.92	926	C14H11N
Acridina, C1	64.16	2.92	905	C14H11N
Benzoquinolina, C2	65.70	2.80	823	C15H13N
Benzoquinolina, C2	66.10	2.84	863	C15H13N
Benzoquinolina, C2	66.23	2.88	863	C15H13N
Benzoquinolina, C2	67.03	2.96	802	C15H13N
Benzoquinolina, C2	67.23	2.88	826	C15H13N
Benzoquinolina, C2	70.83	3.68	956	C15H9N
Benzocarbazol	72.63	3.52	841	C16H11N
Benzocarbazol	73.10	3.52	801	C16H11N

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

No total foram identificados 70 compostos e a quinolina foi a principal sub-classe de compostos nitrogenados identificados na extração.

Segundo **Líssitsyna et al**, o processo de fracionamento da amostra, visando a separação das espécies nitrogenadas, se faz necessário devido à coeluição entre algumas classe. Em amostras complexas, a separação entre compostos neutros e básicos não é suficientemente efetiva devido à sobreposição de compostos como piridinas, anilinas, quinolinas e acridinas na fração básica.

A extração ácida possibilitou a separação dos compostos com estruturas semelhantes e a GC×GC/qMS a identificação de vários isômeros nitrogenados, os quais não foram separados e/ou identificados por cromatografia gasosa monodimensional.

4. Conclusão

Compostos básicos foram identificados com boa separação cromatográfica, boa semelhança espectral e excelente relação sinal/ruído. A GC×GC/qMS, juntamente com o LTPRI mostrou-se uma ferramenta importante para a identificação dos compostos nitrogenados obtidos após a extração ácida do alcatrão do carvão.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao LSICROM da Universidade Tiradentes, ao Laboratório de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

5. Bibliografia

Silva, J, M. **Determinação de compostos nitrogenados aromáticos em alcatrão de carvão através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas**, 2014, Tese doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Jinsheng, G.; Coal, Oil Shale, **Natural Bitumen**, Heavy Oil and Peat – Volume I; editora EOLSS, 2009.

Ladner, W. R.; **Fuel Process. Technol.** 1988, 20, 207.

BRIDGWATER, A.V. **Biomass fast pyrolysis**, *Thermal Science*, 8, 21 – 50, 2014.

PAUL BURCHILL, ALAN A. HEROD, JUDITH P. MAHON and ERNEST PRITCHARD; National Coal Board, Coal Research Establishmeni,



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Journal of Chromatography, 265
(1983) 223 – 238.

Cortes, H. J.; Winniford, B.; Luong, J.;
Pursch, M.; J. Sep. Sci 2009, 32, 883.

Lissitsyna, K.; Huertas, S.; Quintero,
L. C.; Polo, L. M.; Fuel 2013, 104,
752.

Mao, J.; Pacheco, C. R.; Traficante, D.
D.; Rosen, W.; Fuel 1995, 74, 880.

Adam, F.; Bertoncini, F.;
Dartiguelongue, C.; Marchand, K.;
Thiébaud, D.; Hennion, M. C.; Fuel
2009, 88, 939.



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br