

# 1 Introdução

## 1.1 Petróleo e derivados: Considerações gerais

Petróleo (também chamado de óleo cru), literalmente óleo de pedra, é o termo usado para descrever uma complexa mistura de hidrocarbonetos que se acumulam em reservatórios subterrâneos. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do reservatório de origem, apresentando quantidades variadas de compostos sulfurados (0,04-6,0%), compostos nitrogenados (0,1-2,0%), compostos oxigenados (0,05-1,5%) e constituintes metálicos (principalmente de níquel e de vanádio, em concentrações inferiores a 1000 mg L<sup>-1</sup>). No entanto, esta definição geral não é adequada para descrever a real composição dos petróleos e relacioná-la às características da matéria-prima (ZILIO; PINTO, 2002).

A alta proporção de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição (ZILIO; PINTO, 2002). Desta forma, a composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos), cicloalcanos (naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e compostos cíclicos de enxofre e, finalmente, resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O).

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que seu potencial energético seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas

frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo (NEIVA, 1983).

As características do petróleo têm grande influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para o seu refino e, de um modo geral, são elas que irão determinar quais serão os produtos que poderão ser extraídos de um dado petróleo. Assim, surge uma série de arranjos nas várias unidades de processamento que podem compor uma refinaria. Esse encadeamento de unidades dentro de uma refinaria é o que se denomina esquema de refino.

Os esquemas de refino variam significativamente de uma refinaria para outra, de modo a atenderem aos mercados e, também, às crescentes exigências ambientais por parte dos governos, sob a forma de legislações e regulamentações, que forçam a indústria do refino de petróleo a implementar melhorias contínuas na busca por processos mais “limpos” (ABADIE, 1999).

Na indústria petrolífera, devido às dificuldades de determinação dos diversos tipos de compostos de petróleo, é usual a medição de suas propriedades físico-químicas e, a partir destas, estimar qual o tipo de composto predominante naquela mistura ou óleo. Cada vez mais, porém, faz-se necessário não só o conhecimento de grupos predominantes, mas também um maior detalhamento da composição do petróleo (ZILIO; PINTO, 2002).

Historicamente, propriedades físicas tais como ponto de ebulição, densidade, odor e viscosidade têm sido utilizados para descrever esses óleos. A mistura de HC pode ser chamada de leve ou pesada, em referência à quantidade de constituintes de baixo ponto de ebulição e à densidade relativa (gravidade específica). O odor caracteriza o óleo em função do teor de enxofre e a viscosidade indica a menor ou maior resistência ao escoamento (SPEIGHT, 2001). Petróleos ácidos ou acres são os que possuem composto de enxofre em alta percentagem, tendo odor peculiar; já os tipos doces contam com baixo teor de enxofre.

O conhecimento da composição do petróleo permite às refinarias proceder otimização da conversão do petróleo natural em produtos de interesse e de mais alto valor comercial. Além disso, a composição molecular do petróleo permite considerar o impacto biológico da exposição deste ou de suas frações ao meio ambiente, fornecendo informações não somente quanto à origem da contaminação como também contribuindo para prever o destino e os efeitos dos constituintes potencialmente perigosos.

As indústrias de petróleo lidam, eventualmente, com problemas decorrentes de vazamentos, derramamentos e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento de petróleo e de seus derivados. Segundo dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997), em 1997 estimava-se que existiam mais de 1,1 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos e, destes, aproximadamente 300.000 deveriam ser desativados. Mais de 100.000 casos de vazamento foram comunicados e mais de 96.000 ações de remediação foram implementadas.

A preocupação relacionada ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramamento de combustíveis vem crescendo em várias cidades do país. Segundo REGGIANI (1999), em São Paulo, dos 2.098 postos de combustíveis mapeados pelo Departamento de Controle do Uso de Imóveis (Contru) em 1999, 56% apresentaram irregularidades e de 20% a 25% apresentaram risco de explosão devido a vazamentos. Dados de 2002 mostram que até 80% dos postos vistoriados apresentavam irregularidades. Além disso, 40% dos postos vistoriados na cidade de São Paulo em 2004 apresentaram irregularidades, como excesso de álcool anidro ou solvente na gasolina, fatos estes que ainda são comuns no cenário nacional.

Assim, este trabalho propõe um estudo sistemático das características fosforescentes de alguns compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados presentes no petróleo e que podem ser transferidos aos seus derivados, visando à utilização das técnicas luminescentes para a determinação seletiva destes compostos em diferentes amostras de um derivado (gasolina do tipo C) e em uma amostra ambiental (sedimento). A determinação desses compostos, utilizados nesta proposta como marcadores, permite, por exemplo, obter características específicas de uma amostra que propiciaria a rápida identificação da origem de derramamentos acidentais e a obtenção de informações mais detalhadas sobre a composição dos petróleos a partir da composição das suas frações. Além disso, estas informações poderiam ser associadas a determinadas propriedades físicas ( $^{\circ}$ API, por exemplo) e a características dos reservatórios de origem dos mesmos (SPEIGHT, 2001).

Como mencionado anteriormente, petróleos de diferentes reservatórios possuem diferentes composições. Assim, vislumbrou-se a possibilidade de utilização das propriedades luminescentes das substâncias que os compõe para que fornecessem impressões digitais características, capazes de gerar um banco de dados para a identificação e discriminação efetiva entre amostras

distintas. A diversidade de dados que ampliam as diferenças entre as amostras de gasolina ou sedimento é garantida pela dependência que existe entre as propriedades luminescentes das moléculas e as condições do ambiente onde essas moléculas se encontram. Assim, a manipulação de parâmetros experimentais tais como a concentração hidrogeniônica do meio, efeito externo do átomo pesado, efeito de modificadores de superfície, entre outros, pode alterar significativamente a luminescência das moléculas de interesse. Com essa gama de dados espectrais pode-se montar uma base de dados que permita, através de tratamento apropriado, identificar a origem de uma amostra de gasolina ou sedimento.

Entre os compostos empregados como marcadores na identificação de petróleos, os HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e os CPA (compostos policíclicos aromáticos) são os mais utilizados, pois sofrem degradação lenta no meio ambiente (água do mar e sedimentos). Entretanto, o uso da espectrofluorimetria convencional (realizada em solução na temperatura ambiente) para a discriminação entre petróleos e entre derivados por meio de impressões digitais não é efetiva devido às poucas variações na composição destes hidrocarbonetos que por sua vez originam espectros praticamente semelhantes. A fluorimetria com varredura sincronizada (SSF) tem sido utilizada com maior sucesso para a diferenciação de óleos, pois espectros mais estruturados da mistura de HPA do petróleo são obtidos e usados como impressões digitais. Baseando-se nas pequenas variações fornecidas pelo uso de SSF é possível dividir os petróleos em apenas poucas categorias principais. Isso se deve às similaridades na composição de HPA e dos alargamentos das bandas luminescentes na temperatura ambiente.

Na maioria dos casos, a presença de compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e de compostos organometálicos pode oferecer um maior grau de discriminação entre amostras. Como a maioria desses compostos tem sua fluorescência inibida devido à presença dos heteroátomos, a fosforescência poderia ser uma alternativa viável, desde que induzida em condições experimentais apropriadas. Aliado a isso, os variados recursos instrumentais (sincronia, criogenia, derivação) e a manipulação das condições experimentais, proporcionariam a obtenção de um maior número de dados espectrais fosforescentes que permitiriam uma melhor discriminação entre amostras *a priori* semelhantes.

Técnicas luminescentes são relativamente baratas do ponto de vista de aquisição e manutenção do equipamento e de operação. As metodologias são

simples e oferecem rapidez nas análises. Além disso, quando adequadamente otimizadas, as metodologias apresentam grande sensibilidade e seletividade.

Neste trabalho, métodos para a determinação quantitativa de algumas substâncias sulfuradas e nitrogenadas provenientes do petróleo foram também desenvolvidos. Mais especificamente, a técnica fosforimétrica foi usada com o intuito de fornecer uma ferramenta analítica que permita avaliar a presença de substâncias nitrogenadas e sulfuradas específicas em amostras ambientais (sedimento, por exemplo) e em derivados como a gasolina. Técnicas instrumentais para o aumento de resolução espectral, tais como a sincronização, foram empregadas para aumentar o grau de seletividade.

Vale salientar que este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto com o Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES).

## 1.2

### **Quantificação de compostos sulfurados e nitrogenados em petróleo e derivados**

A presença de compostos de enxofre no petróleo e em seus produtos acabados produz efeitos danosos e indesejáveis, tanto às refinarias (corrosão dos equipamentos) quanto ao meio ambiente. A presença de sulfurados na gasolina leva à corrosão de partes do motor, além de promover a formação de gomas e de afetar a estabilidade da coloração e do odor do produto. O enxofre livre também é corrosivo, assim como os sulfetos, dissulfetos e tiofenos, os quais são também responsáveis pela queda da octanagem da gasolina (SPEIGHT, 2001). No diesel e demais combustíveis, os compostos sulfurados contribuem para a formação de incrustações nas câmaras de combustão. Além disso, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), um dos principais poluentes atmosféricos liberados após a combustão desses produtos, é nocivo ao homem quando presente em concentrações superiores a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , provocando irritações e dilatação das mucosas e espasmos dos músculos dos brônquios (ALVES; MESQUITA; GÍRIO, 1999).

Normalmente, o teor de nitrogênio no petróleo é baixo, variando entre 0,1 e 0,9% em massa, apesar de certos trabalhos indicarem que alguns óleos podem conter quantidades superiores a 2,0%. Assim como para os compostos sulfurados, pode-se correlacionar teor de nitrogênio e °API, existindo também uma relação aproximada com o resíduo de carbono: quanto maior o resíduo, maior o teor de nitrogênio.

Nas refinarias os compostos nitrogenados, principalmente os básicos, podem provocar o envenenamento de catalisadores nas unidades de craqueamento, contribuindo também para a formação de gomas em alguns produtos, tais como óleo combustível (SPEIGHT, 2001).

Como mencionado anteriormente, o nitrogênio ligado a compostos orgânicos causa sérios problemas durante a conversão do petróleo em derivados, especialmente quando os níveis excedem 0,5% em massa, como ocorre freqüentemente no óleo pesado e betume. A titulação potenciométrica dessas amostras em meio não-aquoso mostra que o nitrogênio básico pode representar uma fração superior a 35% (em massa) do nitrogênio total contido no petróleo, óleo pesado e betume (SPEIGHT, 2001).

A determinação de nitrogênio total em petróleo tem sido feita, normalmente, pelo método de Kjeldahl (Sociedade Americana para Testes e Materiais, ASTM D-3228), além dos métodos de Dumas e microcoulométrico (ASTM D-3431). Mais recentemente, métodos quimioluminescentes têm sido aplicados em petróleo (SPEIGHT, 2001; YAN, 2002). No método quimioluminescente, as amostras são introduzidas em um tubo de pirólise mantido a 975°C em atmosfera rica em oxigênio. O nitrogênio da amostra é convertido a óxido nítrico durante a combustão e os produtos formados, secos após a passagem forçada por uma solução de perclorato de magnésio  $[Mg(ClO_4)_2]$ , atingem uma câmara de reação onde existe um detector de quimioluminescência. No detector, o ozônio reage com o óxido nítrico, formando dióxido de nitrogênio em um estado energético excitado. Ao retornar para o estado fundamental, a molécula emite radiação proporcional à concentração da amostra e a intensidade da radiação emitida é monitorada. A quantificação se dá pela comparação destas medições com a de padrões previamente preparados em tolueno (SPEIGHT, 2001).

A determinação de enxofre em petróleo através de fluorescência de Raios-X (ASTM D-2622, IP 336) foi amplamente utilizada nas últimas duas décadas. Este método pode ser usado para determinar enxofre em hidrocarbonetos líquidos homogêneos cujos teores de S se encontrem entre 0,1 e 6,0% (em massa). Apesar de fornecer análises relativamente rápidas, este método pode produzir dados errôneos para amostras heterogêneas, tornando-se trabalhosa quando da separação dos sólidos presentes.

Alternativamente, reporta-se a determinação de nitrogênio e enxofre totais simultaneamente em amostras de petróleo por quimioluminescência e fluorescência. Neste caso, uma alíquota da amostra é mantida em um tubo para

combustão a 1050°C e a oxidação da amostra converte o nitrogênio quimicamente ligado a óxido nítrico (NO) e o enxofre a dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Em detectores distintos, o NO é levado ao estado excitado pela reação com o ozônio que, ao retornar ao estado fundamental, tem sua emissão detectada. No detector de enxofre, o SO<sub>2</sub> é excitado com radiação ultravioleta, emitindo fluorescência característica. A quantificação é feita pela comparação das respostas obtidas com aquelas fornecidas por padrões de carbazol e dimetilsulfóxido (DMSO) em xileno (SPEIGHT, 2001).

A microcoulometria oxidativa tornou-se uma técnica amplamente aceita para a determinação de baixas concentrações de enxofre total em petróleo e produtos de petróleo (ASTM D-3 120). O método envolve a combustão da amostra em uma atmosfera rica em oxigênio seguida pela geração de íons triiodeto (I<sub>3</sub><sup>-</sup>), os quais consomem o SO<sub>2</sub> resultante. Este método difere da microcoulometria redutiva, que converte o enxofre da amostra em sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), o qual pode ser titulado com íons prata (Ag<sup>+</sup>). As vantagens da microcoulometria oxidativa incluem a sensibilidade, velocidade de análise e linearidade da resposta. Entretanto, a sensibilidade do método é limitada pelo tamanho da amostra (máximo de cerca de 5µL), já que injeções maiores podem sobrecarregar a capacidade de combustão do tubo de pirólise. Halogênios e nitrogênio podem causar interferência e o método não é aplicável quando o cloro estiver presente e em excesso de cerca de 10 vezes acima do teor de enxofre, ou quando o teor de nitrogênio exceder a 10% em massa. Metais pesados acima de 500 mg kg<sup>-1</sup> também interferem no método.

Em outro trabalho, PADMA (1989) determinou enxofre total em produtos de petróleo tais como querosene e diesel através da conversão destes compostos em sulfeto de cobre (I) a 150-170 °C. O sulfeto formado foi determinado por pesagem, ou teve seu teor de enxofre quantificado por iodometria.

Como detalhado acima, vários métodos têm sido reportados para a determinação de enxofre e nitrogênio totais em petróleo e derivados, mas os métodos voltados para grupos funcionais e compostos específicos têm sido pouco reportados.

Paralelamente à quantificação de compostos, a obtenção de impressões digitais para identificação de petróleos constitui um problema analítico complexo que tem sido explorado por vários autores (SUMMERS, 1984; DESIDERI, 1985; SOUTAR, 1981). DESIDERI e colaboradores (1985) usaram micro-colunas de sílica-gel e de óxido de alumínio para o fracionamento de amostras provenientes

de derramamentos de óleo cru. Os autores usaram as frações contendo HPA com 3-4 e 5-6 anéis para identificar amostras de 11 petróleos, através das técnicas de cromatografia em coluna e em camada delgada, cromatografia em fase gasosa (GC) com detector de ionização em chama e espectrometria de massas (MS). Dentre as frações empregadas, e de especial interesse para este trabalho, encontravam-se o dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 2-metildibenzotiofeno e 3-metildibenzotiofeno, 1-metildibenzotiofeno, 3-etildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, dimetildi-benzotiofeno, 1,7-dimetildibenzotiofeno e o trimetildibenzotiofeno, os quais são normalmente empregados para a identificação de derramamentos de petróleo. Para caracterizar as amostras, os autores graficaram as alturas dos picos obtidos nos cromatogramas, gerando padrões característicos para cada fração e para cada amostra.

Na maioria dos casos, a presença de compostos sulfurados e nitrogenados pode oferecer um maior grau de discriminação. ARPINO e colaboradores (1987) descreveram dois procedimentos para a determinação de enxofre de CPA em petróleo e derivados. As frações aromáticas totais foram obtidas depois da partição da amostra entre dimetilsulfóxido (DMSO) e pentano, seguida de extração líquido-líquido da camada de DMSO. Inicialmente, os S-CPA foram oxidados a sulfonas, isolados seletivamente e novamente reduzidos a S-CPA. A determinação direta de S-CPA na fração aromática após o *clean-up* foi feita utilizando-se GC com detecção fotométrica de emissão em chama e GC-MS. Posteriormente, SINKKONEN (1989) desenvolveu um método cromatográfico para a separação e determinação de compostos aromáticos planares de enxofre em óleo cru. O método utilizou detecção espectrofotométrica e foi aplicado em amostras ambientais e em análise de resíduos de óleo. Diferentes adsorventes foram testados, tais como sílica-gel, óxido de alumínio e amino-silano, os quais não promoveram a efetiva separação dos compostos planares. Uma coluna cromatográfica contendo sílica-gel impregnada com cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ) produziu uma moderada separação dos compostos, mas os mesmos foram parcialmente eluídos como complexos com  $\text{PdCl}_2$  e não puderam ser analisados por métodos convencionais. Os dibenzotiofenos presentes nas amostras testadas foram oxidados a sulfonas e puderam ser detectados por espectrofotometria.

Poucos métodos baseados na luminescência molecular têm sido descritos para a quantificação de compostos específicos para a caracterização de petróleo. SOUTAR e JOHN (1976) utilizaram a espectrofluorimetria com

varredura sincronizada para a identificação de diferentes amostras de óleo cru. Parâmetros tais como tipo de solvente, comprimentos de onda, concentração e temperatura, foram avaliados e otimizados. Tais otimizações permitiram aos autores relacionar os espectros de fluorescência com a identidade das amostras de óleo. Para amostras não diluídas, os espectros obtidos não promoveram o detalhamento esperado, tornando a análise qualitativa inconclusiva. Assim, os autores descreveram a potencialidade da técnica, sugerindo sua combinação com derivações capazes de fornecerem maior discriminação.

SOUTAR e colaboradores (1981) desenvolveram um trabalho no qual aplicaram a técnica fosforimétrica para identificação de óleo cru, obtendo além dos espectros de fosforescência, diagramas de contorno relativos a fosforescência total das amostras usando a inconveniente técnica a 77K.

Em um trabalho mais recente, JIMÉNEZ e NAVAS (2000) apresentaram uma revisão sobre a utilização da quimioluminescência para a determinação seletiva de compostos sulfurados, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos aromáticos em petróleo e derivados. Vários sistemas de detecção foram descritos, bem como o uso de técnicas cromatográficas acopladas. Utilizações e limitações dos métodos foram também avaliados.

A fim de desenvolver novos catalisadores para remoção de compostos sulfurados dos combustíveis, é necessário conhecer as estruturas moleculares dos mesmos (VON MÜHLEN; ZINI; CARAMÃO, 2006). Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua rápida caracterização em matrizes de petróleo e derivados torna-se essencial.

Em 2000, Van DEURSEN e colaboradores (VAN DEURSEN *et al.*, 2000) empregaram pela primeira vez a cromatografia a gás em duas dimensões (GCxGC) na caracterização de compostos sulfurados e oxigenados. Em uma amostra de querosene com alta concentração de compostos contendo enxofre foi possível isolar os benzotiofenos (BT) empregando a corrente total de íons. Selecionando os fragmentos de íons com  $m/z$  161 e 176, foram separados dimetil-benzotiofenos, n-etil-m-metil-benzotiofenos e dietilbenzotiofenos em três grupos distintos, facilitando a posterior identificação de cada composto. Verificou-se que nas amostras de petróleo estão presentes, principalmente, os BT altamente alquilados, dibenzotiofenos (DBT) e benzonaftotiofenos (BNT).

Ainda explorando as características quimioluminescentes desses compostos nitrogenados e sulfurados, YAN (2002) apresentou, em uma breve revisão, um estudo sobre os princípios operacionais e as principais características do detector de quimioluminescência acoplado a um cromatógrafo

de fase gasosa. O autor discute, ainda, algumas aplicações em refinaria de petróleo, análise ambiental e indústria de alimentos.

WANG e colaboradores (WANG; DI SANZO; MCELROY, 2003) quantificaram BT e DBT por grupo de isômeros presentes em amostras de diesel usando GCxGC com detector por quimiluminescência de enxofre (SCD) e modulador térmico de duplo jato. Os diagramas de contorno obtidos por GCxGC foram comparados a cromatogramas gerados em um sistema GC-SCD convencional, nas mesmas condições cromatográficas da primeira dimensão do sistema bidimensional.

HUA e colaboradores (HUA *et al.*, 2003) realizaram um estudo amplo sobre a separação, identificação e quantificação de compostos sulfurados presentes em óleo diesel provenientes de diferentes unidades de processo, utilizando um sistema semelhante de GCxGC-SCD com modulador térmico de jato simples. Para esta determinação foram testados 5 conjuntos de colunas diferentes. A separação dos diferentes grupos de compostos sulfurados presentes no diesel foi realizada em 135 min, ao passo que, para outros métodos são necessários dois ou três dias de análise. Os resultados demonstraram que a distribuição dos compostos contendo enxofre em óleo diesel, provenientes de diferentes óleos brutos, varia enormemente com a unidade de processamento secundário. Foram analisadas amostras de óleo diesel provenientes de destilação de petróleo, resíduo de produtos do craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), “*visbreaking*” (VB) e craqueamento retardado (DC - “*delayed-coking*”). Foram observadas grandes alterações no perfil de distribuição dos compostos sulfurados para cada tipo de processamento, ao passo que a contribuição das diferentes origens do óleo diesel para diferenciação do perfil cromatográfico dos compostos sulfurados foi muito pequena. Com os resultados inéditos obtidos por GCxGC, foi possível verificar que os dibenzotiofenos são os compostos sulfurados mais difíceis de serem removidos do óleo diesel, de forma que os catalisadores e outros parâmetros de operação dos processos de dessulfurização deveriam ser selecionados levando-se em consideração a concentração dos DBT, ao invés do conteúdo total de enxofre.

O mesmo grupo de pesquisa realizou um estudo semelhante na separação, identificação e quantificação de compostos sulfurados em petróleo (HUA *et al.*, 2004). Utilizando um software comercial, foram detectados 3620 picos, sendo 1722 de tióis/tioéteres, dissulfetos e tiofenos de um anel, 953 de BT, 704 de DBT e 241 de BNT. O tempo de análise requerido para esta

separação foi idêntico ao trabalho anterior (HUA *et al.*, 2003). Os autores também realizaram a quantificação de vários compostos BT e DBT individualmente, presentes em petróleos de três origens diferentes (Djeno, Zafiro e Oman), obtendo-se recuperações entre 90 e 102%. Os resultados foram comparados com o método ASTM D-4294, obtendo-se um desvio padrão relativo menor que 4,2% para o total de sulfurados. Segundo VON MÜHLEN e colaboradores (2006), o método desenvolvido para GCxGC-SCD parece ser o melhor método existente atualmente para separação e quantificação de impurezas de compostos sulfurados em frações de petróleo.

Os compostos nitrogenados presentes no óleo diesel são responsáveis por envenenamento de catalisadores, facilitam as reações de oxidação, formando gomas e causando mau cheiro, além de contribuírem para as emissões gasosas, causando poluição atmosférica. Para investigar estes problemas, a utilização de técnicas adequadas para especificação de compostos nitrogenados em óleo diesel é fundamental. WANG e colaboradores (WANG; ROBBINS; GREANEY, 2004) demonstraram a utilização da GCxGC com detector por quimiluminescência de nitrogênio (NCD) para especificação de compostos nitrogenados em óleo diesel, pois técnicas tradicionais como GC-NCD ou GC/MS não separam adequadamente estes compostos. Estudos quantitativos não foram realizados para todos os compostos, mas a identificação das classes químicas permitiu acompanhar um processo de hidrodessnitrogenação (HDN). Comparando os diagramas de contorno obtidos antes e após a HDN, observou-se que praticamente todos os picos da região que contém compostos nitrogenados desapareceram. Após um outro processo de desnitrigenação, quase toda a classe dos indóis foi removida. Alguns carbazóis e indóis foram identificados e quantificados individualmente.