

1 Introdução

1.1. Os compostos nitrogenados e os derivados de petróleo

Os compostos nitrogenados se apresentam no petróleo, quase que em sua totalidade, na forma orgânica, podendo se transformar em NH_3 , em pequena escala, por hidrocraqueamento. Os compostos nitrogenados presentes nos petróleo e em seus derivados são classificados como básicos e neutros (ou não básicos), por exemplo, as piridinas, as quinolinas e os pirróis são classificados como nitrogenados básicos e os indóis e os carbazóis como compostos nitrogenados neutros ou não-básicos¹.

Apesar de não fazerem parte dos componentes majoritários do petróleo, os compostos nitrogenados têm papel relevante na qualidade dos derivados, podendo afetar a estabilidade dos combustíveis durante o tempo de estocagem, acarretar na formação de gomas (por meio de processos de polimerização/oxidação) ocasionando possíveis problemas aos motores dos veículos e turbinas das aeronaves. Adicionalmente, os compostos nitrogenados podem provocar o envenenamento dos catalisadores automotivos e podem contribuir com a formação de compostos policíclicos aromáticos nitrogenados (CPAN) ou mesmo de NO_x durante a combustão incompleta desses combustíveis fósseis. Na literatura é possível encontrar vários trabalhos relacionando a instabilidade dos combustíveis às reações de oxidação, auto-oxidação e condensação provocada por contaminantes. Reações químicas como polimerização envolvendo hidrocarbonetos insaturados e compostos aromáticos reativos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio são os principais exemplos destes processos²⁻⁷.

A estabilidade do combustível é um fator crucial para o bom funcionamento e desempenho dos motores. Existem dois tipos de estabilidade: a estabilidade com relação à estocagem e a estabilidade térmica. A estabilidade relacionada à estocagem é avaliada pela resistência à formação de goma (solúveis e insolúveis) sob condições de estocagem por longos períodos de tempo. Já a

estabilidade térmica é a resistência à deposição de materiais não-voláteis sob condições de uso em altas temperaturas⁸.

A grande maioria dos estudos relaciona a formação de matéria orgânica insolúvel, durante a estocagem, como resultado de interações complexas entre as várias espécies reativas no combustível e oxigênio molecular. A natureza química do sedimento assim como seus mecanismos de reação de formação, ainda não estão claramente definidos. Os compostos químicos contendo heteroátomos, em especial os de nitrogênio e de enxofre, presente nos combustíveis (gasolina, diesel e querosene de aviação) são tidos como prejudiciais à estabilidade. A presença de elevadas concentrações de compostos contendo heteroátomos tem sido observada nos depósitos residuais formados nos motores das aeronaves sendo que, de um modo geral, as concentrações dessas espécies químicas são superiores às encontradas em motores automotivos à combustão⁷. Entretanto ainda não se sabe quais espécies seriam efetivamente reativas. Neste sentido, vários estudos têm investigado a tendência de alguns compostos à formação desses depósitos residuais (sedimentos), em especial os compostos heterocíclicos nitrogenados e os tióis.

Frankenfeld⁴ correlacionou o efeito da estrutura química de vários compostos nitrogenados com a tendência à formação de sedimento, sob condições de estocagem, como mostra a Figura 1. A ordem de reatividade proposta é aplicável estritamente para os casos onde os compostos nitrogenados estão presentes em óleo diesel obtido pela destilação atmosférica, na presença de oxigênio, mas na ausência de luz e em temperaturas moderadas. Na presença de luz, a ordem de reatividade é um pouco diferente. Os alquil-indóis, por exemplo, são relativamente mais suscetíveis à luz que os alquil-pirróis.

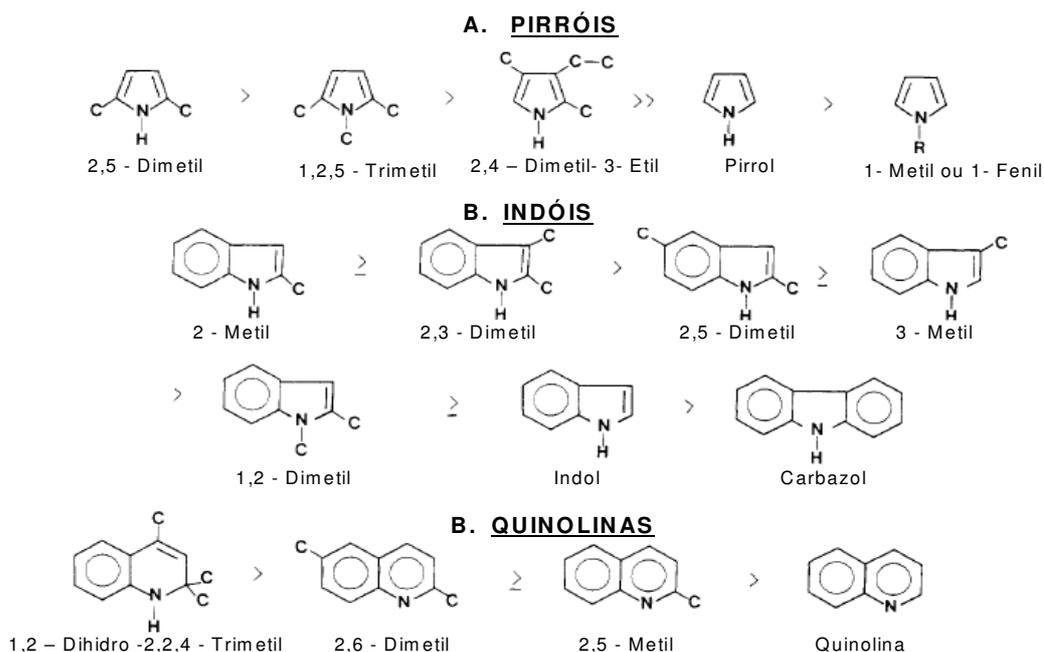


Figura 1: Influência da estrutura na reatividade de vários compostos heterocíclicos nitrogenados com relação à formação de sedimento, na ausência de luz, na presença de oxigênio, em temperaturas moderadas.

Offenhauer⁹ descreveu a composição do sedimento como sendo composto por ácidos sulfônicos, formados pela oxidação dos tióis, juntamente com o surgimento de um condensado básico proveniente da ação do oxigênio e de ácidos sobre os pirróis e os indóis.

Worstell⁷ relatou que os compostos heterocíclicos nitrogenados (indol, quinolina, tetrahydroquinolina, 2-metil indol, 2,6-dimetilquinolina, 7,8-benzoquinolina, carbazol) em conjunto com os componentes polares do combustível, em condições aceleradas de estocagem, promovem a formação de sedimentos no diesel e no querosene de aviação.

Pedley¹⁰ utilizou as técnicas analíticas de espectroscopia de infravermelho, cromatografia gasosa, cromatografia de camada fina e espectrometria de massas para caracterizar os sedimentos obtidos no diesel. Os resultados indicaram que os constituintes mais relevantes foram os compostos nitrogenados não-básicos, mais especificamente os alquil indóis, como compostos majoritários e os alquil benzenos, alquil naftalenos e dióxido de enxofre, em quantidades menores.

A determinação da concentração de nitrogênio total e de enxofre total não é suficiente para que se tenha um claro entendimento dos mecanismos de formação de goma. Além disto, acredita-se que alguns compostos sejam mais

prejudiciais do que outros, porém não se sabe exatamente quais são eles^{4,11}. Para que se possa ter um melhor entendimento desse mecanismo, bem como para minimizar a possibilidade de envenenamento do catalisador automotivo ou reações secundárias em motores é necessário ter métodos analíticos cada vez mais sensíveis e seletivos para identificação e quantificação de contaminações nos combustíveis.

Atualmente as metodologias mais comumente utilizadas para a identificação e quantificação dos compostos nitrogenados em derivados de petróleo é a cromatografia (gasosa e líquida), espectrofotometria (UV-VIS), espectrometria de massas e a titulometria.

Moore¹² propôs uma metodologia para determinação de compostos nitrogenados (piridina, quinolina, carbazol, indol e seus homólogos), utilizando extração seguida de uma titulação potenciométrica com ácido perclórico em meio de ácido acético. Snyder¹³ utilizou uma resina de troca catiônica para a extração e pré-concentração dos compostos nitrogenados, em gasolina, e posterior análise espectrofotométrica. Estes compostos foram quantificados individualmente sendo o resultado expresso como nitrogênio total. Esta metodologia permite a detecção do nitrogênio na ordem de 0,01 mg L⁻¹. Oliveira¹⁴ empregou resinas de troca iônica e sílica gel no pré-tratamento (pré-concentração) de amostras derivadas do petróleo, para identificação e quantificação dos compostos nitrogenados, sendo estes posteriormente quantificados por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas. Os resultados indicaram a presença de quinolinas, benzoquinolinas e tetraquinolinas na fração básica e, carbazóis e seus homólogos substituídos, na fração neutra.

A cromatografia líquida a baixa pressão foi usada por Dorbon¹⁵ e Laredo¹⁶ para separar as frações de nitrogênio básico das frações neutras, em amostras de destilado médio de petróleo (LCO - Light cycle oils e gasóleo). A extração do nitrogênio básico foi realizada a partir de uma coluna de sílica gel modificada com ácido clorídrico. Enquanto que para a extração dos compostos nitrogenados neutros utilizou-se uma coluna de alumina. Uma vez realizada a separação das frações, os compostos nitrogenados foram identificados por meio da cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas. Chawla¹⁷ desenvolveu uma metodologia cromatográfica utilizando detector de quimiluminescência para a especificação de nitrogenados em gasolina e diesel. Foram separados e identificados 62 compostos, dentre eles: piridina, pirróis, anilinas, indóis, carbazóis e aminas alifáticas. Okumura¹⁸ propôs uma metodologia para a

determinação dos compostos nitrogenados neutros em amostras de gasolina e diesel. Inicialmente a amostra foi pré-concentrada por meio de uma coluna de sílica gel sendo, em seguida quantificada pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

Alguns pesquisadores¹⁹⁻²¹ propuseram uma metodologia baseada na técnica de fosforimetria em temperatura ambiente para a identificação e quantificação dos CPAN, óleo de xisto, petróleo e combustíveis derivados do carvão. Os compostos mais estudados por fosforimetria têm sido as quinolinas (e seus derivados) e os carbazóis²⁰⁻²³. No caso dos indóis, quase não se encontram estudos utilizando esta técnica na literatura. Gioia²⁴ estudou as características fosforescentes de oito indóis, dentre eles o 3 metil indol, 5 metil indol e o indol. Todos apresentaram características fosforescentes em condições experimentais similares.

Abbott e Vo-Dinh²⁰ utilizaram o cloreto de mercúrio II (HgCl_2) como sal de átomo pesado para a identificação de onze compostos poliaromáticos nitrogenados: 7,8 – benzoquinolina, 1,10 – fenantroquinolina, quinolina, 2,7 – dimetil quinolina, 5,6 – benzoquinolinas, acridina, fenantrolina, 3 metil quinolina, isoquinolina, carbazol e dibenzotiofeno. Neste estudo foram adicionados 3 μL da solução de 2 mol L^{-1} de sal de átomo pesado em um papel de filtro, onde foi adicionado 3 μL da solução contendo o CPAN. De um modo geral os espectros de emissão e de excitação destes compostos foram semelhantes, não sendo possível diferenciá-los.

Sue e Yen²¹ avaliaram a influência de três substratos sólidos: sílica gel, papel de filtro e mistura de cloreto de sódio – poliacrilato ácido (NaCl -PAA) em 20 compostos heterocíclicos nitrogenados e aminas aromáticas. Também foi avaliada a influência da acidez e basicidade na solução do analito.

Perry²³ mostrou que a intensidade do sinal fosforescente, para alguns hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPA), foi intensificada na presença do surfactante, lauril sulfato de tálio, quando adicionado ao substrato de papel e comparado com o sal inorgânico, nitrato de tálio (TlNO_3).

Gioia²⁴ estudou as características fosforescentes de oito indóis (indol, 3 metil indol e 5 metilo indol) a temperatura ambiente em substrato sólido. Neste estudo foi avaliado o uso do dodecil sulfato de sódio (SDS) como modificador de superfície e o uso de quatro sais de átomo pesado: iodeto de sódio, nitrato de tálio I, nitrato de prata e acetato de chumbo, sendo os dois primeiros os que produziram sinais fosforescentes para os indóis.

Uma vez que os compostos nitrogenados, em especial os alquil indóis, as quinolinas e os carbazóis são considerados como um dos causadores pela formação de goma (sedimento) nos combustíveis, é necessário que sejam desenvolvidas metodologias para identificação e quantificação destas espécies. Estas espécies estão presentes em baixas concentrações, na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$.

1.2. Objetivo

Considerando a importância dos alquil indóis nos derivados de petróleo, decidiu-se estudar as características fosforescentes do 2 metil indol e do 7 metil indol. A escolha destes compostos se deu por dois motivos principais: (i) pela possibilidade de se encontrar tais espécies químicas em alguns sedimentos oriundos dos derivados de petróleo; (ii) por não ter sido encontrado na literatura estudos de fosforescência para estes compostos. Neste trabalho, a fosforimetria em temperatura ambiente em substrato sólido (SSRTP) foi proposta como técnica analítica. A seguir, os principais objetivos da realização deste trabalho são enumerados:

- ✓ Desenvolvimento de método fosforimétrico para a determinação do 2 metil indol e do 7 metil indol. Esse estudo foi subdividido em:
 - (i) Estudo das características fosforescentes utilizando substrato sólido e temperatura ambiente de quatro indóis.
 - (ii) Otimização das condições experimentais.
 - a. Estudos univariados
 - b. Estudos multivariados, utilizando o planejamento fatorial composto central
- ✓ Validação de metodologia, incluindo a aplicação da metodologia em amostras de querosene.
- ✓ Estimativa da incerteza de medição de sinal fosforescente dos derivados de indol em substrato sólido.
- ✓ Avaliação crítica da técnica SSRTP indicando virtudes e limitações para o caso da quantificação de indóis.