

1

Introdução

1.1. Substâncias nitrogenadas em petróleo e derivados

Petróleo, também chamado de óleo cru, é o termo usado para descrever uma complexa mistura de hidrocarbonetos que se acumulam em reservatórios subterrâneos. 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. Dessa forma, a composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de: hidrocarbonetos saturados, que incluem alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos); hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (nafteno-aromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre; resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio [1].

Substâncias nitrogenadas básicas, que mais tarde foram identificadas como sendo piridinas e seus derivados alquilados e outras bases nitrogenadas contendo até três anéis aromáticos fundidos, foram encontradas em piche de carvão já por volta da década de 1830. Essas mesmas substâncias foram reconhecidas como parte da composição do petróleo no início do século XX [2]. Moléculas nitrogenadas estão frequentemente presentes em combustíveis fósseis, geralmente associadas à porção orgânica do material cru, principalmente sob a forma de substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas.

As substâncias nitrogenadas encontradas no petróleo pertencem a duas classes principais: moléculas não-básicas, que incluem os derivados de pirróis, indóis e carbazóis e moléculas básicas, que incluem os derivados de piridina e quinolina [3]. As substâncias nitrogenadas podem ter caráter básico (piridinas, quinolinas, benzoquinolinas e acridinas), neutro (pirróis, indóis e carbazóis), e ácido (hidroxi-piridinas e ácidos carboxílicos de indóis) [4]. Os azaarenos são classificados como substâncias com nitrogênio heterocíclico, onde um dos átomos de carbono na estrutura do hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) é

substituído por nitrogênio. As substâncias nitrogenadas básicas encontradas no petróleo são, predominantemente, compostas por membros das famílias das alquilpiridinas, alquilquinolinas, hidroxiquinolinas e acridinas.

Normalmente, o teor de nitrogênio no petróleo é baixo, variando entre 0,1 e 0,9% em massa, apesar de certas fontes indicarem que alguns óleos podem conter quantidades superiores a 2%. Os níveis de nitrogênio podem chegar a 2%, em massa, em óleo de xisto e em carvão [5] e por volta de $15 \mu\text{g g}^{-1}$ em querosene não-tratado usado como combustível de aviação, sendo a maior parte constituída de substâncias nitrogenada básicos [6]. É possível correlacionar o teor de nitrogênio e °API, existindo também uma relação aproximada com o resíduo de carbono: quanto maior o resíduo, maior o teor de nitrogênio. Grau API do American Petroleum Institute (°API) expressa a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22 e 30 graus API, são médios; abaixo de 22 graus API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10, são petróleos muito pesados [7].

A presença de substâncias nitrogenadas no petróleo afeta economicamente o seu processo de refino e altera a qualidade dos produtos dele derivados [3]. Nas refinarias, as substâncias nitrogenadas, principalmente os básicos, podem provocar o envenenamento de catalisadores nas unidades de craqueamento, facilitar as reações de oxidação, formando gomas em alguns produtos, tais como óleo combustível [8], e causando mau cheiro, e contribuir para as emissões gasosas, causando poluição atmosférica [9]. Os problemas ambientais incluem a geração e emissão de óxidos do tipo NO_x, envolvidos na formação de chuvas ácidas e na destruição da camada de ozônio, além do fato de as fuligens contendo substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas serem carcinogênicas. O nitrogênio ligado a moléculas orgânicas causa sérios problemas durante a conversão do petróleo em derivados, especialmente quando os níveis excedem 0,5% em massa, como ocorre frequentemente no óleo pesado e em betume. A titulação potenciométrica dessas amostras em meio não-aquoso mostrou que o nitrogênio básico pode representar uma fração superior a 35% em massa do nitrogênio total presente nesse tipo de amostra [8].

O aumento da demanda para a redução das emissões de agentes poluentes tem levado ao uso de sistemas de injeção de combustível mais avançados, que têm uma capacidade filtrante mais restritiva, protegendo os

motores da liberação de partículas provenientes dos combustíveis. Essas partículas podem originar-se da degradação dos produtos derivados do petróleo, formadas por condensação catalisada por ácido entre substâncias aromáticas e um nitrogênio heterocíclico [10]. Substâncias nitrogenadas, especialmente as moléculas contendo nitrogênio básico, foram relatadas por terem um impacto negativo na estabilidade da oxidação dos combustíveis de aviação e óleos lubrificantes [6].

No caso do querosene de aviação (QAV), é sabido que sua baixa estabilidade pode ser causada pela contaminação por metais ou por substâncias polares termicamente instáveis, principalmente moléculas contendo um heteroátomo. Para alcançar os requerimentos necessários à qualidade dos combustíveis de aviação, as refinarias empregam vários tratamentos para a remoção desses contaminantes, entre eles a percolação em argila, que depende do pH do adsorvente utilizado, de sua área superficial, e do método de percolação utilizado (em batelada ou em coluna) [6]. O objetivo do uso de leitos percoladores de argila para a remoção de material particulado, metais e substâncias nitrogenadas serve, portanto, para garantir a qualidade do querosene de aviação [11].

Várias das substâncias contendo nitrogênio heterocíclico e aminas primárias aromáticas são conhecidas ou suspeitas de serem carcinogênicas [12-15]. A substituição de um átomo de nitrogênio na estrutura do anel aromático tem um grande efeito sobre as propriedades físicas, químicas e toxicológicas das substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas. É sabido que essas substâncias são mais reativas, mais solúveis e, conseqüentemente, têm maior mobilidade em água que os HPA correspondentes [15]. Foi mostrado que as substâncias com nitrogênio heterocíclico podem ser fortemente bioacumuladas ou metabolizadas [14]. Os mesmos efeitos já conhecidos para substâncias homocíclicas foram descritos para as N-heterocíclicas em mamíferos, incluindo seres humanos: mutagenicidade, carcinogenicidade e teratogenicidade [13, 14]. As substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas, similarmente aos HPA, apresentam diversos efeitos ecotóxicos, tais como toxicidade aguda e efeitos sobre o crescimento e a reprodução dos organismos [16, 17]. Um estudo detalhado do tipo e da concentração das substâncias nitrogenadas presentes nos produtos do petróleo é claramente desejável para a otimização dos métodos para a sua remoção e para especificação de procedimentos de manipulação segura destes materiais.

1.2.

Métodos para a determinação de substâncias nitrogenadas em derivados de petróleo

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 a petróleo [8, 18]. Vários métodos têm sido relatados para a determinação de nitrogênio total em petróleo e derivados, mas os métodos voltados para grupos funcionais e compostos específicos têm sido pouco explorados [19].

Recentemente, tem aumentado o interesse por métodos analíticos para uma variedade de derivados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), tais como hidroxi-HPA, nitro-HPA, HPA oxigenados e azaarenos. Os azaarenos, difundidos no meio-ambiente através do uso extensivo de combustíveis fósseis, têm sido encontrados em um grande número de compartimentos ambientais, incluindo material particulado urbano [20-22], sedimentos marinhos e de rios [23, 24] petróleo cru e seus derivados [9, 25-30] e solos [31].

Numerosos estudos têm sido feitos sobre a ocorrência de azaarenos em combustíveis e em amostras ambientais. Vários esquemas de separação e identificação dessas substâncias têm sido relatados. Como a co-eluição pode ser um problema devido ao grande número de isômeros, tanto de carbazóis quanto de acridinas [32], uma separação entre as frações básica (acridinas) e neutra (carbazóis) é necessária para amostras complexas onde essas duas famílias de substâncias ocorrem juntas. Uma possibilidade para essa separação é a extração líquido-líquido [20, 21, 23, 33], mas muitos destes métodos de extração envolvem uma série de etapas que podem resultar em perda de analito, além de requererem uma grande quantidade de solvente e gerarem uma grande quantidade de resíduo. Em comparação com a extração ácida líquido-líquido, melhores recuperações, especialmente para moléculas grandes, são obtidas usando procedimentos de troca iônica, principalmente associados à extração em fase sólida (SPE) [5, 34-36]. SPE, em particular, fornece uma melhora sobre o uso de grandes colunas [25-27], em termos de tempo, simplicidade e consumo de solvente. Na SPE, a fase sólida iônica retém as substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas básicas deixando as neutras serem arrastadas na fase móvel (solução de amostra). Após lavagem da coluna, os azaarenos básicos são eluídos com fase móvel com valor de pH apropriado que permite o arraste

destes componentes da fase sólida. A SPE, além de permitir a separação de componentes, promove a pré-concentração dos componentes retidos, se uma estratégia de eluição adequada for utilizada.

A determinação de azaarenos tem sido realizada, mais frequentemente, por diferentes técnicas cromatográficas, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de fluorescência (HPLC-FD) [25, 35, 37] ou de absorção molecular na região do UV-Vis [34, 38], cromatografia a gás (CG) acoplada à espectrometria de massas (EM) [20, 25-28, 39], e cromatografia a gás bidimensional com detector seletivo de nitrogênio-fósforo usado para a detecção específica de moléculas contendo nitrogênio [30] e detecção por EM [40].

Um método para separação, identificação e quantificação de benzo[c]acridinas e seus derivados alquilados em óleo de creosoto foi desenvolvido por MOTOHASHI *et al.* (1991) [25]. Após um procedimento de extração, que incluía partição líquido-líquido, cromatografia em coluna e cromatografia de troca iônica, as frações básicas foram analisadas por HPLC-FD para a quantificação dos analitos. Cada fração básica obtida foi separada em sub-frações por HPLC e cada sub-fração purificada por cromatografia em camada delgada para posterior análise por CG-EM para a identificação dos analitos. Os limites de detecção obtidos para as benzo[c]acridinas foi de 2 ng, correspondente a uma razão sinal-ruído de 2. Os valores de recuperação variaram entre 82,3 e 93,6% para um nível de fortificação de 0,5 µg g⁻¹.

BRIKER *et al.* (2003) [39] propuseram um método para separação e quantificação de espécies nitrogenadas em destilados de petróleo. Procedimentos de extração em fase sólida foram utilizados para a concentração das substâncias nitrogenadas e para separá-las em fração neutra e fração básica. Dois esquemas foram testados, um em duas etapas, usando um cartucho de sílica modificada com ácido e outro cartucho contendo um adsorvente comercial tamponado a pH 9,0, e outro esquema em uma única etapa, usando um cartucho contendo argila. Os valores de recuperação observados para as espécies nitrogenadas básicas em amostras fortificadas foram melhores com o procedimento de extração em cartucho de argila (35,9 a 75,3%). Para a identificação das substâncias nitrogenadas nas diferentes frações, um método combinado de CG-EM e CG com detector de emissão atômica foi utilizado.

Um método para separação e identificação de substâncias nitrogenadas em querosene de aviação e em diesel combustível foi desenvolvido por LINK *et*

al. (2007) [28]. Esse trabalho mostrou que uma extração líquido-líquido com metanol, seguida de uma análise por HPLC com uma coluna de sílica (fase normal), foi capaz de separar as espécies polares nitrogenadas e oxigenadas presentes nos combustíveis, com valores de recuperação entre 59,4 e 137% para amostras fortificadas de querosene e diesel. As frações polares foram analisadas por CG-EM para a identificação das espécies nitrogenadas.

VON MÜHLEN *et al.* (2007) [30] desenvolveram um método usando CG em duas dimensões com detector de nitrogênio e fósforo para separar e quantificar substâncias nitrogenadas em gasóleo pesado brasileiro. Limites de detecção entre 0,16 e 8,49 pg para as substâncias individuais foram obtidos. Dois diferentes procedimentos de extração para a separação das espécies neutras e básicas foram avaliados e o método utilizando uma resina de troca iônica foi mais eficiente que o outro utilizando sílica modificada.

No campo das técnicas espectroscópicas, um método luminescente para detecção específica de isômeros baseado no estreitamento das bandas fluorescentes com o uso do efeito Shpol'skii, uma técnica a baixa temperatura de alta resolução, foi desenvolvido para a determinação de substâncias policíclicas aromáticas nitrogenadas em amostras ambientais por KOZIN *et al.* (1997) [24]. Usando uma lâmpada de excitação convencional em combinação com a detecção das emissões de fluorescência e de fosforescência, diversas benzoacridinas e dibenzoacridinas foram identificadas individualmente e quantificadas em sedimento de rio. Os limites de detecção foram determinados na faixa de 0,01 a 0,1 ng.

Em trabalho um pouco mais recente, NAVAS e JIMÉNEZ (2000) [41] apresentaram uma revisão sobre a utilização da quimioluminescência para a determinação seletiva de substâncias sulfuradas, substâncias nitrogenadas 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 avaliadas.

Métodos baseados em eletroforese capilar para análise de derivados de petróleo são bem mais escassos na literatura e nenhum trabalho visando à determinação de substâncias nitrogenadas foi encontrado. Em 1989, WRIGHT *et al.* [42] publicaram um trabalho com o objetivo de demonstrar o potencial da eletroforese capilar em solução livre com detecção de fluorescência induzida por laser para a separação de alta resolução de moléculas polares e de alto peso molecular presentes em amostras relacionadas aos combustíveis fósseis. O eletrólito utilizado era composto de THF e tampão fosfato 3×10^{-3} mol L⁻¹, pH

10,7, em diferentes proporções dependendo da amostra analisada. A separação por eletroforese capilar foi avaliada para a caracterização do perfil de três tipos de amostra: um extrato de sedimento contaminado com diesel, um resíduo pesado de petróleo, e um extrato de carvão.

SONG *et al.* (1995) [43] desenvolveram um método para a determinação de nitrato e tiocianato em águas subterrâneas por eletroforese capilar com detecção de absorção no UV, utilizando uma solução contendo 100 mmol L⁻¹ de NaCl e 2,0 mmol L⁻¹ de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) como eletrólito de trabalho. Nitrato e tiocianato foram utilizados como traçadores de petróleo num determinado campo em estudo para investigar sua estrutura estratigráfica, a distribuição dos depósitos de petróleo e a eficácia da obstrução da água. Os valores de recuperação dos traçadores em quatro amostras de água subterrânea fortificadas ficaram entre 91 e 113%.

Um método baseado em cromatografia eletrocínética micelar foi desenvolvido e aplicado por ROBERT e SPINKS (1997) [44] para a separação de compostos modelo de petro-porfirinas. Parte do total de metais encontrados nos óleos crus está presente como complexos organometálicos de porfirinas, sendo a separação destas petro-porfirinas importante para as ciências geoquímicas, para o monitoramento ambiental e para o controle de processos.

1.3.

A proposta do trabalho

A proposta do trabalho foi desenvolver métodos analíticos para a determinação seletiva de seis azaarenos básicos em querosene de aviação (QAV) e em querosene de uso doméstico. Os azaarenos em questão são: 7,8-benzoquinolina (78BQ), 7,9-dimetilbenzo[c]acridina (79DMBA), 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina (9ATHA), 9-metilacridina (9MA), acridina (A) e dibenzo[a,j]acridina (DBA), e estão apresentados na Figura 1.

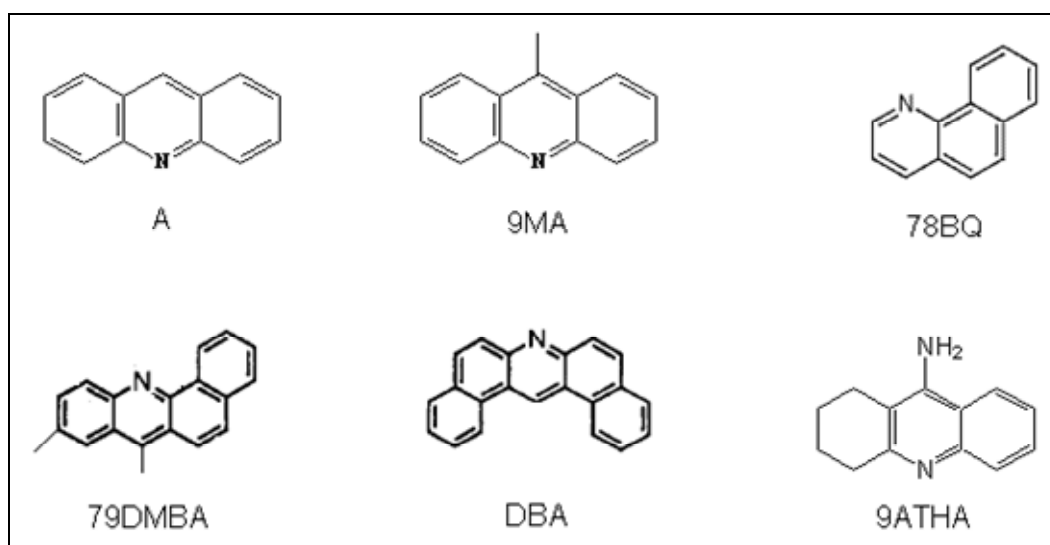


Figura 1 – Estruturas químicas dos azaarenos básicos em estudo.

Na primeira etapa do trabalho um método para a determinação dos seis azaarenos básicos em querosene de aviação e querosene comercial por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de fluorescência (HPLC-FD) foi avaliado. Como a concentração de cada azaareno individual nesse tipo de amostra pode ser muito baixa, ao invés de usar um único par de comprimentos de onda para a detecção dos analitos, um programa de detecção envolvendo os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{em}) máximas, selecionados para cada substância individualmente, foi utilizado. O objetivo desse programa era melhorar a sensibilidade da determinação do azaarenos na matriz do querosene, melhorando os valores dos limites de detecção.

Os azaarenos são substâncias de caráter básico (com exceção dos derivados de carbazol e indol) e esta característica pode ser utilizada para a sua separação dos nitrogenados neutros e dos HPA, que estão presentes em muito maior quantidade nos combustíveis derivados de petróleo como o querosene de aviação. Com esse objetivo, um método de extração, adaptado de WILHELM *et al* (2000) [35] foi utilizado. Nesse procedimento, os azaarenos básicos foram isolados por extração em fase sólida (SPE) usando um adsorvente forte trocador de cátions (ácido propilsulfônico - PRS) que é muito polar e não apresenta nenhum grau apreciável de interações apolares. Como o valor do pKa do PRS é baixo, espécies catiônicas podem ser eluídos tanto por neutralização de suas cargas através de um eluente fortemente alcalino (uma solução de metanol-amônia neste caso) ou por uma solução de alta força iônica. Esse procedimento é simples e rápido e a etapa de evaporação do solvente não é necessária, melhorando a recuperação das substâncias mais voláteis. Parâmetros analíticos de mérito foram determinados e a aplicabilidade do método foi avaliada.

A proposta da segunda etapa deste trabalho foi desenvolver um método analítico para a determinação quantitativa dos seis azaarenos básicos por eletroforese capilar. Alguns autores, ao comparar métodos analíticos, apontam à eletroforese capilar (EC), como uma alternativa viável para a substituição da HPLC [45], pois quando comparadas, a primeira apresenta vantagens como diminuição no consumo de solventes e diminuição do tempo de análise, apresentando, na maioria dos casos, maior simetria de picos, eficiência e seletividade, mantendo a precisão e a exatidão [46]. Fatores como baixo custo dos capilares quando comparados às colunas cromatográficas, facilidade operacional, análise de amostras aquosas e não aquosas e separação de enantiômeros [47] também são citadas como vantagens da eletroforese capilar na literatura. Os objetivos dessa etapa do trabalho foram: avaliar dois diferentes mecanismos de separação, eletroforese capilar em solução livre e cromatografia eletrocínética capilar micelar, e selecionar o mais adequado para resolver o problema em questão; otimizar as condições instrumentais e experimentais para a separação dos azaarenos básicos e para aumentar a sensibilidade do método; e aplicar o método analítico desenvolvido em amostras reais, como os extratos de QAV.

Na terceira parte desse trabalho, um método alternativo, usando a aquisição de espectros de fluorescência por varredura sincronizada e a análise dos dados por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação simultânea dos mesmos seis analitos em QAV também foi avaliado. O objetivo

do uso de calibração multivariada sobre os dados espectrais foi permitir a modelagem dos interferentes junto com os analitos de interesse, substituindo a separação física das espécies pela separação quimiométrica de seus sinais. Parâmetros analíticos de mérito foram determinados e a aplicabilidade do método foi avaliada.

Para finalizar o trabalho, os três métodos desenvolvidos foram comparados, apontando os pontos positivos e os negativos de cada um. Parâmetros como sensibilidade, seletividade, limites de detecção e de quantificação e tempo de análise além de aspectos práticos serviram como base para destacar as principais potencialidades e restrições de cada método.