

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**AVALIAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS PARA FRACIONAMENTO  
DE COMPOSTOS ÁCIDOS PRESENTES NO PETRÓLEO**

Autora: Juliana Faccin De Conto Borges

Orientadoras: Prof<sup>ª</sup>. Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

Prof<sup>ª</sup>. Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

MARÇO DE 2011



B732a Borges, Juliana Faccin De Conto

Avaliação de fases estacionárias para fracionamento de compostos ácidos presentes no petróleo / Juliana Faccin De Conto Borges;  
Orientadores: Lisiane dos Santos Freitas, Sílvia Maria da Silva Egues .  
– Aracaju: 2011.  
79 f.: il.

**Inclui bibliografias**

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). –  
Universidade Tiradentes

1 Petróleo. 2. Ácidos naftênicos. 3. Extração em fase sólida. I. Freitas, Lisiane dos Santos (Orient.). II. Egues, Sílvia Maria da Silva (Orient.). III. Franceschi, Elton (Orient.). IV. Título.

CDU: 665.6/.7

*“Feliz aquele que transfere o que sabe  
e aprende o que ensina”*

*Cora Coralina*

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pela vida que me concedeu, e por ter me dado forças de chegar até aqui.

Ao meu companheiro, amigo e amado Gustavo que me ajudou, me manteve firme nos momentos difíceis e por termos lutados juntos para alcançar nossos objetivos, não tenho palavras para agradecer. Te amo.

A minha mãe, Márcia, meu pai Lauri, por sempre terem me incentivado e por estarem ao meu lado nas horas mais difíceis. A minha irmã Flávia por ter me escutado e me ajudado quando precisei. Amo vocês.

A toda minha família, que amo muito.

As minhas orientadoras, Lisiane Freitas e Silvia Egues, as quais eu poderia agradecer por vários motivos, mas queria ressaltar a paciência, a valiosa formação científica e a grande amizade que construímos nestes dois anos de mestrado. Obrigada de verdade!

Aos professores do mestrado que contribuíram, direta ou indiretamente na realização desta dissertação. Em especial ao professor Cláudio Dariva, o qual tenho grande admiração. Também lhe agradeço por hoje estar em Aracaju concluindo o mestrado em Engenharia de Processos. Muito obrigada. Ao professor Elton Franceschi, o qual além de professor é um grande amigo.

Ao professor Alexandre que contribuiu muito com este trabalho, durante todos os seminários de dissertação.

Aos meus colegas, amigos do LSIMCROM, Juciara, Ana Luiza, Kelvis e a Aiala pela ajuda e pelos momentos agradáveis vividos no laboratório durante esses dois anos. Em especial gostaria de agradecer a minha estagiária Driele, que me ajudou muito para que esta dissertação se concretizasse.

Aos meus colegas do mestrado.

Aos colegas e amigos do NUESC, em especial a Juliana, Marcela, Leila e ao Anderson.

Ao professor Edilson Benvenuti da UFRGS e seu grupo de trabalho pela orientação na síntese das fases estacionárias utilizadas nesta dissertação.

Ao Luiz Pereira da UNICAMP pela ajuda na caracterização dos materiais.

À FAPITEC, pelo suporte financeiro. Ao programa PROCAD, que possibilitou a minha ida a Porto Alegre para realizar estudos na UFRGS. Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e a Universidade Tiradentes por disponibilizar o espaço para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## AVALIAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS PARA FRACIONAMENTO DE COMPOSTOS ÁCIDOS PRESENTES NO PETRÓLEO

Juliana Faccin De Conto Borges

Os compostos ácidos, principalmente os ácidos naftênicos do petróleo contribuem fortemente para a corrosão em tubulações e equipamentos utilizados em plantas de refino. Devido à corrosão ocasionada pelos mesmos, a ineficiência dos métodos de remoção convencionais e as dificuldades de caracterização de compostos em amostras complexas como o petróleo, é necessário estudar novas metodologias para identificar e caracterizar compostos desta natureza presentes nas amostras de petróleo. A extração em fase sólida (SPE) com fases iônica tem sido largamente utilizada para este fim, pois promovem maior seletividade, menor consumo de solventes e fase estacionária, em comparação a cromatografia líquida em coluna aberta. O estudo proposto teve como objetivo realizar a extração destes ácidos utilizando o método SPE, aplicando diferentes tipos de fases estacionárias comerciais de troca iônica como a SAX e NH<sub>2</sub>, e compará-las com duas novas fases estacionárias de alumina funcionalizada com cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano e um material híbrido piridiniopropilsilica. Ácidos lineares com 12 - 22 átomos de carbono e ácidos naftênicos monocíclicos foram utilizados em mistura padrão na SPE, para posterior cálculo do rendimento da separação. Após serem feitos os testes utilizando mistura padrão, as fases estacionárias foram testadas na extração de compostos ácidos presentes na matriz do petróleo. A eluição do extrato ácido foi realizada com 20 mL de ácido fórmico 10% em éter etílico e 10 mL de metanol, para garantir a total eluição dos compostos polares, presentes na amostra. A caracterização das amostras foi realizada por GC/MS. As fases estacionárias sintetizadas apresentaram bom rendimento, mostrando que sua eficiência de troca iônica pode ser comparada com as fases estacionárias comerciais.

Palavras-chave: petróleo; ácidos naftênicos; extração em fase sólida.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc).

## EVALUATION OF STATIONARY PHASE FOR FRACTIONATION OF ACID COMPOUNDS PRESENT IN THE CRUDE OIL

Juliana Faccin De Conto Borges

The naphthenic acids, can cause corrosion in pipes and equipment used in processing plants. Considering the inefficiency of conventional removal methods and the difficulties in characterising compounds in complex petroleum samples, is necessary to study new methodologies to identify the acid components present in crude oil samples. Solid phase extraction (SPE) with ionic phases has been widely used for this purpose, because it promotes greater selectivity and lower consumption of solvents and a small amount of the stationary phase, compared to open column liquid chromatography. The proposed study aimed at the recovery of acid compounds using the SPE method, employing different types of commercial stationary ion exchange phases (SAX and  $\text{NH}_2$ ) and comparing these with new phases synthesised alumina functionalised with 1,4-bis(n-propyl)diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride and an hybrid material pyridiniumpropylsilica. Linear acids with 12-22 carbon atoms and naphthenic acids monocycles were used as standard mixture in the SPE for further calculation of recovery of the separation. After being made the test using the standard mixture, stationary phases were tested in the extraction of acid compounds present in the matrix petroleum. The elution of the acid extract was performed with 20 mL of 10% formic acid in ethyl ether and 10 mL of methanol, to ensure complete elution of polar compounds present in the sample. The characterisation of the samples was carried out by GC/MS. The stationary phases synthesised showed an efficiency of ion exchange similar to that of the commercial stationary phases.

Keywords: petroleum, naphthenic acids, solid phase extraction

## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	10
1.1 Objetivo Geral.....	11
1.2 Objetivos Específicos .....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1 Problemáticas dos Compostos Ácidos de Petróleo .....	12
2.2 Metodologias Analíticas utilizadas na Extração de Compostos Ácidos do Petróleo .....	15
2.2.1 Extração Líquido-Líquido.....	15
2.2.2 Extração com Ultrassom.....	16
2.2.3 Cromatografia Líquida em Coluna .....	16
2.2.4 Extração em Fase Sólida (SPE).....	19
2.3 Síntese de Fases Estacionárias .....	21
2.3.1 Síntese de Fases Estacionárias de Troca Iônica.....	23
2.4 Caracterização de Fases Estacionárias .....	27
2.4.1 Propriedades Texturais .....	27
2.4.1.1 Isotermas de adsorção .....	28
2.4.1.2 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	29
2.4.1.3 Determinação do volume de poros .....	30
2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho .....	30
2.4.3 Análise Química Elementar CHN .....	32
2.5 Metodologia de Análise.....	32
2.5.1 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa .....	32
3 ESTADO DA ARTE.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Sínteses de Fases Estacionárias.....	36
4.1.1 Síntese da Alumina Funcionalizada com cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano. ....	36
4.1.2 Síntese do material híbrido piridiniopropilsilica .....	37
4.2 Caracterizações .....	38
4.2.1 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	38
4.2.2 Análise elementar (CHN).....	39
4.2.3 Análise de Cloretos.....	39
4.2.4 Área superficial .....	39
4.2.5 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	40



4.3 Preparo dos Padrões .....	40
4.4 Preparação da fração de resinas do petróleo .....	41
4.5 Extração em fase sólida (SPE) por troca iônica .....	42
4.6 Análise cromatográfica.....	44
4.6.1 Análise Quantitativa .....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Caracterização.....	47
5.2 Recuperação dos compostos ácidos.....	52
5.2.1 Recuperação dos compostos ácidos utilizando 5% de ácido fórmico em éter etílico (v/v)...	54
5.2.2 Recuperação dos compostos ácidos utilizando 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).	56
5.3 Extração dos compostos ácidos do petróleo .....	64
6 CONCLUSÃO.....	69
7 SUGESTÕES.....	70
8 REFERÊNCIAS.....	71

# 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, principalmente de alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos. Compostos com heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio compreendem de 6,9 a 7,3% do óleo bruto. Resinas, asfaltenos e traços de espécies metálicas, como vanádio, níquel e cobre, também estão presentes no petróleo, porém em menor concentração. (PASQUINI e BUENO, 2007; SZKLO, 2005).

Os ácidos naftênicos são os principais agentes causadores de corrosão em equipamentos de refino de petróleo (WU *et al.*, 2004). Outra característica negativa destes compostos é que eles são quimicamente estáveis, não-voláteis e podem agir como surfactantes das emulsões, além de apresentarem alta toxicidade para vários organismos e com isso têm efeito nocivo ao meio ambiente, principalmente o aquático (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

A identificação de compostos ácidos do petróleo é um importante desafio na indústria petroquímica, pois a corrosão ocasionada nos equipamentos de refino depende da presença e da natureza de um determinado grupo de ácidos, desta forma fica evidente a necessidade do estudo de novas tecnologias no desenvolvimento de métodos analíticos utilizados na remoção, determinação e identificação de compostos ácidos presentes no petróleo.

Apesar de muitas técnicas analíticas apresentarem sensibilidade e seletividades elevadas em análises químicas de amostras reais, a espécie de interesse está frequentemente presente em matrizes complexas e concentrações abaixo do limite de detecção, não podendo ser determinadas diretamente. Esta dificuldade pode ser contornada por métodos de separação e pré-concentração (ANAIA, 2008)

Os métodos de separação e pré-concentração são baseados em processos eletroquímicos, de precipitação e de extração. Dentre os processos de separação destaca-se a extração em fase sólida (SPE), que é fundamentada na transferência de massa de uma espécie da fase líquida (amostra) para fase sólida (adsorvente) (LANÇAS, 2004).

Fases sólidas com características de troca iônica já estão sendo testadas na SPE, para extrair compostos indesejáveis encontrados em matrizes de petróleo. Porém, a busca constante

por novos materiais adsorventes com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes constituem um desafio e impulsionam a evolução técnica e científica atual (BENVENUTTI et al., 2009).

Neste contexto, esse trabalho visa preparar, caracterizar e avaliar o comportamento de fases estacionárias não comerciais para extração e fracionamento de compostos ácidos do petróleo. Fases estacionárias comerciais serão usadas como referência.

### **1.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novas fases estacionárias agregando compostos orgânicos ionizados em adsorventes sólidos para remoção de compostos ácidos presentes no petróleo, através da extração em fase sólida (SPE).

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar adsorventes com diferentes compostos orgânicos de caráter iônico.
- Caracterizar as propriedades texturais e superficiais dos materiais sintetizados.
- Definir quais solventes serão utilizados na eluição dos analitos.
- Estudar a eficiência das fases estacionárias sintetizadas através de sistema modelo.
- Aplicar e avaliar a eficiência das fases estacionárias sintetizadas em amostras de petróleo bruto.
- Comparar as fases estacionárias sintetizadas com fases estacionárias comerciais.
- Verificar a melhor metodologia de análise para estes compostos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas algumas definições sobre processos de remoção de compostos ácidos de frações de petróleo, síntese e caracterização de novas fases estacionárias utilizadas na extração em fase sólida e metodologias de análise de compostos ácidos presentes no petróleo.

### 2.1 Problemáticas dos Compostos Ácidos de Petróleo

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, e cor variando entre o negro e o castanho claro. Constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos com carbono e hidrogênio em sua formação e outros de menor concentração contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (THOMAS *et al.*, 2004) e alguns metais como níquel e vanádio (PASQUINI e BUENO, 2007).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, dentre elas pode-se destacar, a cor, densidade, viscosidade. Entretanto todos eles são constituídos quimicamente de forma semelhante; a percentagem em peso de cada elemento químico que constitui o petróleo é de 11-14% de hidrogênio, 83-87% de carbono, 0,06-8% de enxofre, 0,11-1,7% de nitrogênio, 0,1-2% de oxigênio e até 0,3% de metais (THOMAS *et al.*, 2004).

A combinação destes compostos químicos orgânicos possibilita separar as frações de petróleo em duas grandes classes: os hidrocarbonetos e os compostos com heteroátomos. Dentro da classe dos compostos contendo heteroátomos pode-se destacar a formação de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além da pequena quantidade de compostos metálicos (BEENS e BRINKMAN, 2000).

Os compostos oxigenados geralmente estão presentes no petróleo na forma de ácidos ou sais, como: fenóis, ácidos graxos, fenil cetonas e ácidos naftênicos (BEENS e BRINKMAN, 2000). O termo ácido naftênico é comumente usado na indústria de petróleo

para identificar todos os ácidos carboxílicos presentes na amostra. Esses ácidos geralmente são representados pela fórmula  $C_nH_{2n+Z}O_2$ , onde  $Z$  é zero ou negativo, correspondendo a deficiência de hidrogênio resultando na formação de um anel. Um composto acíclico tem  $Z$  igual a zero, um composto com um único anel tem  $Z$  igual a menos dois, um composto com dois anéis tem  $Z$  igual a menos quatro e assim por diante, conforme apresenta a Figura 1 (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

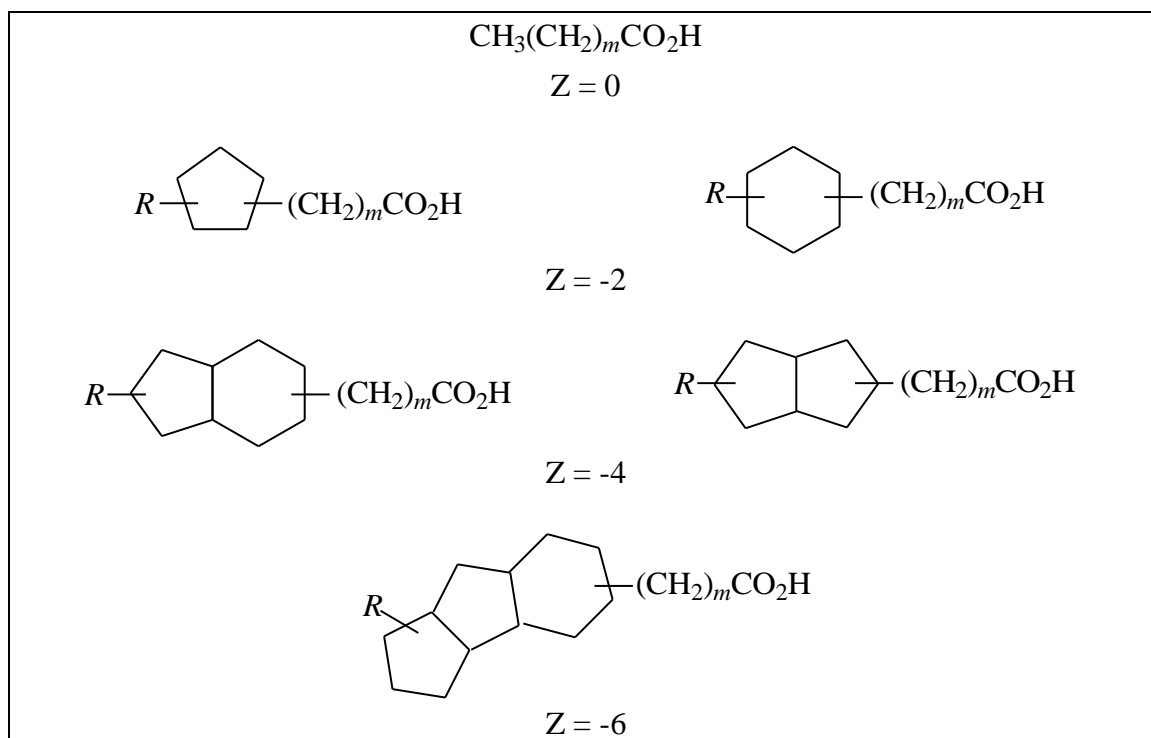
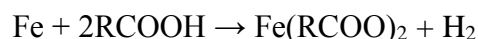


Figura 1 – Exemplo da estrutura de ácidos naftênicos, onde  $R$  é uma cadeia alquil,  $Z$  representa a deficiência de hidrogênio e  $m$  é o número de unidades de  $CH_2$  (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

É importante ressaltar que os ácidos naftênicos são os principais agentes causadores de corrosão em equipamentos de refino de petróleo (WU *et al.*, 2004). Essa corrosão ocorre devido às altas temperaturas utilizadas nos processos de refino, ou seja, a corrosão naftênica ocorre nos equipamentos de refino onde a temperatura de trabalho varia de 220 a 400 °C, acima disso os ácidos naftênicos se decompõem formando um filme protetor sobre o metal impedindo a corrosão (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

A corrosão naftênica ocorre via reação química do ácido naftênico com o ferro, de acordo com a seguinte reação (YÉPEZ, 2005).



O procedimento mais comum para avaliação de corrosividade naftênica é a determinação titulométrica do número de acidez total (TAN). Essa medida indica a possibilidade de corrosão, mas é insuficiente do ponto de vista quantitativo, porque há óleos pouco corrosivos com índice de acidez elevado, assim como o inverso, indicando que a corrosão depende da presença e da natureza de um determinado grupo de ácidos (CAMPOS, 2005), do tamanho e da estrutura dos ácidos naftênicos (CAMPO, *et al.*, 2009). Além disso, segundo YÉPEZ (2005), a presença de compostos sulfurados no óleo influenciam diretamente na corrosão naftênica, pois quando o H<sub>2</sub>S reage com o Fe, o produto desta reação (FeS) forma uma camada protetora inibindo a corrosão naftênica, porém quando há reação de redução de compostos sulfóxidos, ocorre formação de H<sub>2</sub>O, sendo assim a corrosão naftênica é reforçada.

Devido, a corrosão nos equipamentos de refino ocorrer por ácidos naftênicos específicos e aos baixos níveis de concentração destas substâncias no óleo cru, muitas técnicas analíticas para a determinação destes ácidos incluem necessárias etapas de pré-concentração, além disso, a complexidade da amostra e a ineficiência dos processos analíticos empregados justificam a busca de metodologias alternativas para a determinação dos mesmos (PURCELL, *et al.*, 2007; NIELSEN, *et al.*, 2008).

Com base nisso, fica evidente a necessidade do estudo de métodos utilizados na pré-concentração, determinação e identificação de compostos ácidos presentes no petróleo. Alguns dos métodos de pré-concentração e análise são apresentados na sequência deste trabalho. Os métodos de pré-concentração são baseados em diferentes princípios como extração líquido-líquido, extração com Soxhlet, extração com ultrassom, cromatografia líquida em coluna aberta e extração em fase sólida. O método de análise está fundamentado na cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS).

## 2.2 Metodologias Analíticas utilizadas na Extração de Compostos Ácidos do Petróleo

Para estudar o efeito dos ácidos formados pela degradação do óleo, é necessário realizar uma extração quantitativa destes ácidos. Alguns dos principais métodos citados na literatura são descritos a seguir.

### 2.2.1 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica amplamente empregada nas separações com quantidades apreciáveis de analitos, pois a utilização com pequena quantidade de analito torna-se inviável pela grande quantidade de solvente envolvida. A ELL refere-se a partição do analito entre duas fases líquidas imiscíveis, ou seja, a partição do analito se distribuindo nas duas fases líquidas em contato. (VOGEL, 2008).

A extração líquido-líquido apesar de ser muito empregada nos laboratórios de química orgânica em operações de análise e síntese, apresenta algumas desvantagens, pois se trata de um método trabalhoso que utiliza grandes quantidades de solventes, isso faz com que essa técnica apresente maior custo frente a outras técnicas como, cromatografia líquida em coluna e extração em fase sólida, além do descarte destes solventes serem uma problemática (VOGEL, 2008).

SHI *et al.* (2008) desenvolveram um novo sistema de extração líquido-líquido para remoção dos ácidos naftênicos de óleos Chineses com alto teor de ácidos. Uma solução de líquido iônico (2-metilimidazol) em etanol foi utilizada como reagente para remover o ácido do óleo. Através da mistura desta solução com óleo cru, promoveu-se a separação em duas fases, com o AN sendo extraído do óleo cru.

RIO *et al.* (2006) realizaram a pré-concentração de ácidos naftênicos de amostras de água através da extração líquido-líquido. As amostras foram acidificadas até pH 2-3 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para precipitação dos ácidos e transferidas para um funil de separação, sendo que a remoção dos ácidos precipitados foi feita com diclorometano. Posteriormente os ácidos naftênicos foram secos com uma corrente de N<sub>2</sub>.

ROGERS *et al.* (2002) realizaram a remoção de ácidos naftênicos de águas residuárias da extração de betume do óleo das areias de Atabasca, através da extração líquido-líquido. Para extração dos ácidos as amostras foram filtradas, o filtrado foi acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para precipitação dos ácidos e a extração foi realizada com diclorometano em água (1: 2,5 v/v). Posteriormente evaporou-se o extrato orgânico até a secura, em seguida completou-se com água e centrifugou-se para separar os ácidos naftênicos dos demais compostos com maior peso molecular presentes na amostra.

### 2.2.2 Extração com Ultrassom

A extração por ultrassom baseia-se na propagação de ondas de ultrasônicas, resultando no fenômeno de cavitação. Alta intensidade de choques de onda aumentam a pressão do sistema, a força de cisalhamento e geram um gradiente de temperatura, devido as bolhas de cavitação. Essa implosão das bolhas de cavitação gera macro-turbulência, alta velocidade de colisão entre partículas e perturbação nos microporos, acelerando a difusão interna. Além disso, a cavitação aproxima a interface líquido-sólido enviando um rápido movimento de fluxo do líquido através da cavidade da superfície. Cavitação na superfície dos produtos causa colisão por micro jatos que resultam na descamação da superfície, erosão e quebra de partículas. Este efeito causa exposição de novas superfícies, além de aumentar a transferência de massa (VILKHU *et al.*, 2008; DONG *et al.*, 2010).

MELLO *et al.* (2009), utilizaram a técnica de ultrassom para remover compostos sulfurados de matérias-primas provenientes de produtos de petróleo, avaliando a influência das variáveis referentes ao processo.

### 2.2.3 Cromatografia Líquida em Coluna

A cromatografia líquida em coluna surge como uma alternativa à extração líquido-líquido, pois o consumo de solventes e o tempo de análise são relativamente menores. Neste tipo de cromatografia emprega-se a coluna de vidro tradicional em posição vertical, a fase estacionária é mantida dentro desta coluna e através da qual a fase móvel elui pela ação da gravidade. O fluxo é irregular e a detecção e quantificação são feitas pela análise individual de cada fração recolhida. (SKOOG *et al.*, 2002; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000)



As metodologias que utilizam fases sólidas para separação dos compostos são frequentemente baseadas em fases convencionais como a sílica ou alumina para separação de hidrocarbonetos das fases mais polares (STRACHAN e JOHNS, 1986). Um exemplo, são as resinas as quais são fortemente adsorvidas em materiais com superfícies ativas, como a sílica, alumina e sílica modificada, sendo sua dessorção somente com solventes polares, tal como piridina, clorofórmio, ou mistura de tolueno e metanol (ISLAS-FLORES *et al.*, 2006).

Outro exemplo de aplicação de sílica ou alumina é no fracionamento preliminar de óleos crus, pois devido a complexidade destes óleos faz-se necessário separá-los e identificá-los em classes de compostos distintas, conforme esquematizado na Figura 2, para posterior separação de compostos ácidos. Vários meios de fracionamento têm sido propostos dependendo do tipo de óleo cru a ser investigado. Um dos métodos mais utilizados de cromatografia líquida em coluna aberta é o SARA, o qual leva esse nome devido as suas frações produzidas, isto é, “S” saturados, “A” aromáticos, “R” resinas e “A” asfaltenos (RUDZINSKI e AMINABHAVI, 2000; ISLAS-FLORES *et al.*, 2005).

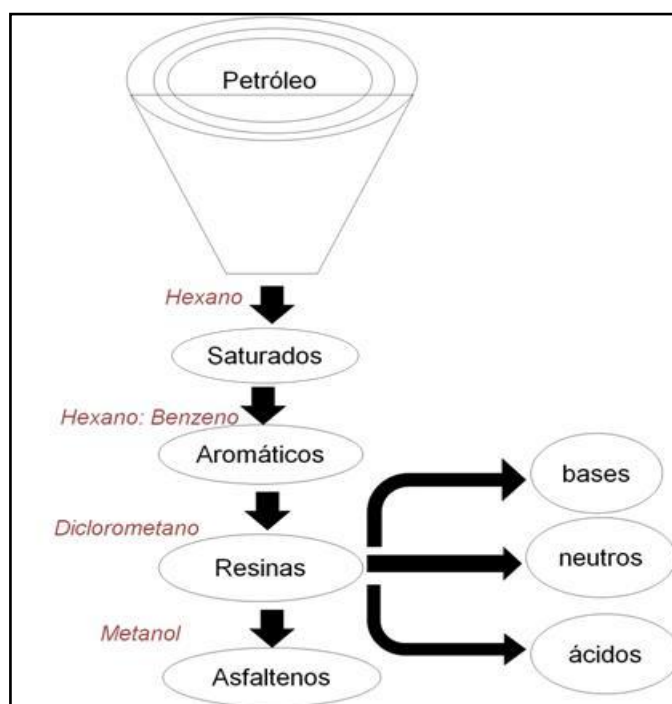


Figura 2 – Representação do fracionamento de petróleo em coluna aberta.

ISLAS-FLORES *et al.* (2006) empregaram cromatografia em fase reversa e cromatografia em fase normal ou de adsorção, para fracionar resinas de petróleo de dois tipos de óleos crus oriundos do México. Na cromatografia com fase reversa utilizou-se acetona/diclorometano e na cromatografia com fase normal ciclohexano/diclorometano/acetona como solventes, obtendo diferentes produtos nas frações das resinas, os quais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e cromatografia de permeação em gel. Segundo os autores o fracionamento por cromatografia permite um balanço mais completo de características estruturais neste tipo de mistura complexa de hidrocarbonetos polares.

PURCELL *et al.* (2007) realizaram a separação das frações de saturados, aromáticos e resinas, utilizando a técnica de cromatografia em coluna aberta, onde uma coluna de vidro foi empacotada com alumina ativa e uma solução de maltenos adsorvida na alumina. Para eluição das três classes determinadas, utilizaram os seguintes solventes heptano, tolueno e tolueno:metanol (8:2 v/v), respectivamente.

Em análise de petróleo, a sílica gel e alumina são utilizadas como adsorventes no que se refere a fracionamento primário, ou seja, a métodos de fracionamentos que separam o petróleo em determinadas frações como o método SARA, descrito anteriormente. Neste fracionamento preliminar a sílica é usada com uma sucessão de solventes com polaridade crescente de eluentes, porém está limitada por suas características polares e pela tendência de adsorção irreversível de compostos polares (BORGUND *et al.*, 2007).

Com o objetivo de contornar essa limitação da sílica não funcionalizada, e principalmente para obter a separação dos compostos ácidos da fração de resinas do petróleo, vários autores (QIAO *et al.*, 2006; LIANG e PENG 2010) modificaram essa sílica agregando a ela grupos funcionais como aminas, ácidos, bases entre outros. Colunas comerciais empacotadas com sílica modificada ou resinas de troca iônica, também foram usadas na extração em fase sólida, para extração de compostos de natureza ácida contidos na fração das resinas obtidas pelo fracionamento primário. (JONES *et al.*, 2001; REUSSER e FIELD, 2002; ALZAGA *et al.*, 2004; MORAES *et al.*, 2009). A extração utilizando resinas de troca iônica em meios aquosos e não aquosos é um método de rotina e permite rápida análise de ácidos carboxílicos presentes em águas residuais e no petróleo (SAAB *et al.*, 2005).

#### 2.2.4 Extração em Fase Sólida (SPE)

A SPE surge como alternativa frente a cromatografia líquida em coluna, pois apresenta vantagens em termos de reprodutibilidade, tempo reduzido de análise, menor consumo de solvente e conseqüentemente menor custo de processo (ALZAGA *et al.*, 2004; ABHILASH, *et al.*, 2007). A SPE em relação a outros tipos de extração é uma técnica simples de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida a baixa pressão, também conhecida como cromatografia líquida clássica. Essa técnica apresenta características atraentes para o desenvolvimento de procedimentos analíticos, devido à diversidade na combinação de fases sólidas e agentes complexantes (LANÇAS, 2004), porém o uso da SPE não tem sido reportado em grande escala comercial e continua sendo um objeto de pesquisa acadêmica (SHEPHERD, *et al.* 2010).

Na SPE emprega-se uma pequena coluna aberta denominada cartucho de extração, representado na Figura 3. Desta forma a SPE utiliza menor quantidade de fase estacionária e solventes, comparada com a cromatografia líquida em coluna. Usualmente emprega-se essa técnica com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise. A solução contendo o analito de interesse é depositada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo, ou pressionada levemente com uma seringa ou gás, de forma a penetrar no cartucho. Após a fase líquida ter sido drenada, o analito retido é eluído com pequeno volume de solvente, de forma a coletá-lo para posterior análise (LANÇAS, 2004).

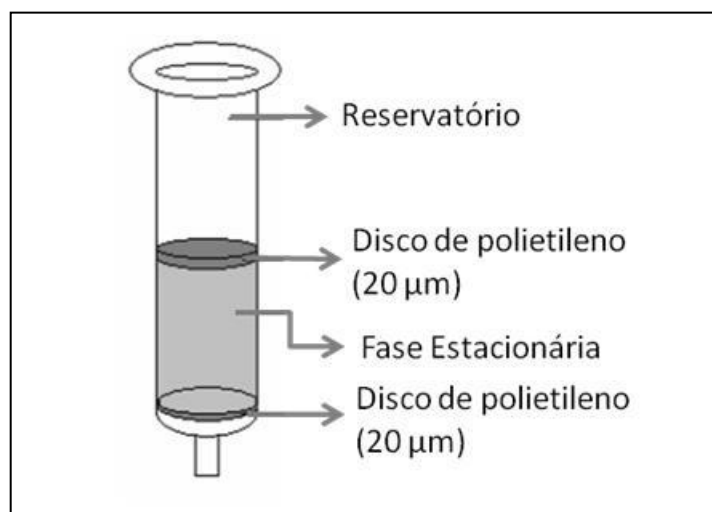


Figura 3 - Cartucho típico empregado em SPE (adaptado de LANÇAS, 2004).

O modo de operação da SPE é fundamental, pois dependendo da execução das etapas envolvidas podem ocorrer pequenas variações no sistema. As etapas envolvidas na SPE descritas por LANÇAS (2004), são apresentadas a seguir e representadas na Figura 4.

- Condicionamento do cartucho: refere-se a ativação do material existente dentro do cartucho; o solvente a ser empregado dependerá principalmente do material a ser ativado; essa etapa deve ser executada com o máximo de atenção possível.

- Adição da amostra: a transferência da amostra para o cartucho deve ser feita com o auxílio de uma pipeta ou micropipetador, dependendo do volume de amostra. Esta transferência deve ser executada de forma quantitativa, e com velocidade de aplicação controlada, isso permitirá obter resultados reproduzíveis.

- Remoção dos interferentes: esta etapa visa eliminar os interferentes com um solvente que não possua força suficiente para remover o analito de interesse do material de empacotamento.

- Eluição do analito: a escolha do eluente é importante, pois ele deve eluir ao analitos de interesse, mas não permitir a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior, por estarem muito retidos no material de empacotamento.

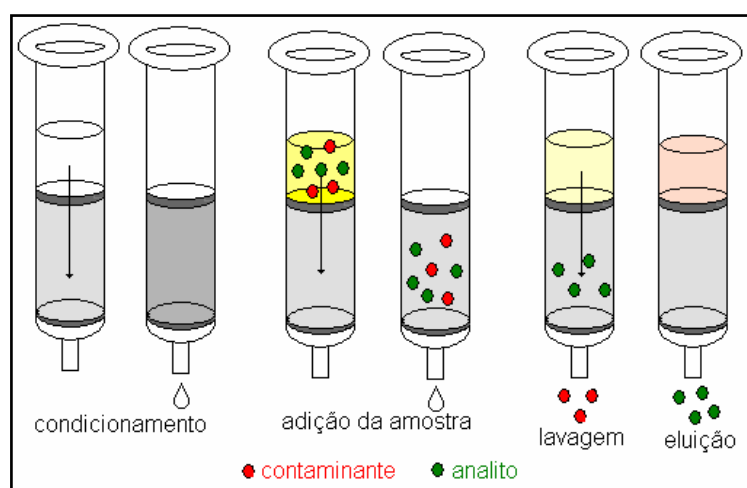


Figura 4 - Principais etapas empregadas em SPE visando o isolamento de um composto ou classe de compostos (LANÇAS, 2004).

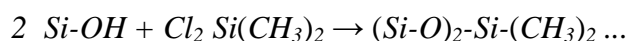
Segundo LIANG e PENG (2010), a SPE tem sido extensivamente utilizada para separação e determinação de traços de elementos, pois oferece um número importante de benefícios, por exemplo, a redução de custos, a obtenção de alta taxa de recuperação e a facilidade de recuperar o sorvente. Além disso, a SPE oferece maior faixa de aplicações que a extração líquido-líquido devido a larga diversidade de sorventes que podem ser utilizados.

Ácidos naftênicos têm sido separados de sua fonte natural para análise usando extração em fase sólida. No processo de extração em fase sólida uma ampla variedade de materiais podem ser usados, incluindo zeólitas, argilas, alimino-silicatos, sílica gel, carvão ativado granulado e resinas de troca iônica, na qual se destacam Amberlyst A26 e A27, SAX amina quaternária, sílica aminopropil, amina quaternária Sephadex A25 e sílica gel modificada com hidróxido de potássio (SHEPHERD, *et al.* 2010). Novas tecnologias de síntese de diferentes fases estacionárias para remoção de compostos ácidos, agregando compostos orgânicos de troca iônica ao sólido adsorvente também vêm sendo estudadas.

### 2.3 Síntese de Fases Estacionárias

A sílica e a alumina são os adsorventes sólidos amplamente empregados para funcionalização com grupos orgânicos imobilizados sobre sua superfície, pois apresentam características de área superficial relativamente alta, estabilidade térmica, além da presença de sítios de fixação bem definidos em sua superfície (GELLER, 2003). Estas características são consequência das propriedades químicas da sua superfície que é coberta com grupos hidroxilados os quais podem interagir com grupos orgânicos (PASSOS, 2007).

Os grupos superficiais de silanóis (Si-OH) são comuns para todos os suportes inorgânicos e fornecem sítios reativos para modificação em sua superfície. Tanto a sílica gel, como a alumina podem ser funcionalizada com diversos grupos funcionais pela condução de reações de silalização na superfície hidroxilada. Vários agentes ligantes silanos podem ser usados, por exemplo, sílica gel funcionalizada com grupos metil pelo uso de dimetil-dicloro-silano, como apresentado na reação abaixo (TAVLARIDES *et al.*, 2008).



A ligação covalente entre os grupos silanóis da sílica e o agente ligante silano pode ocorrer de três maneiras distintas, incluindo ligação monodentada, bidentada ou tridentada, como apresenta a Figura 5 (ARAKAKI e AIROLDI, 1999). Segundo CESTARI (1992) a proporção entre as três maneiras de ligação do agente ligante silano na superfície de um suporte contendo grupos silanóis não é equivalente, sendo que a distribuição observada neste trabalho foi de 55, 40 e 5 % para as formas bidentada, monodentada e tridentada, respectivamente.

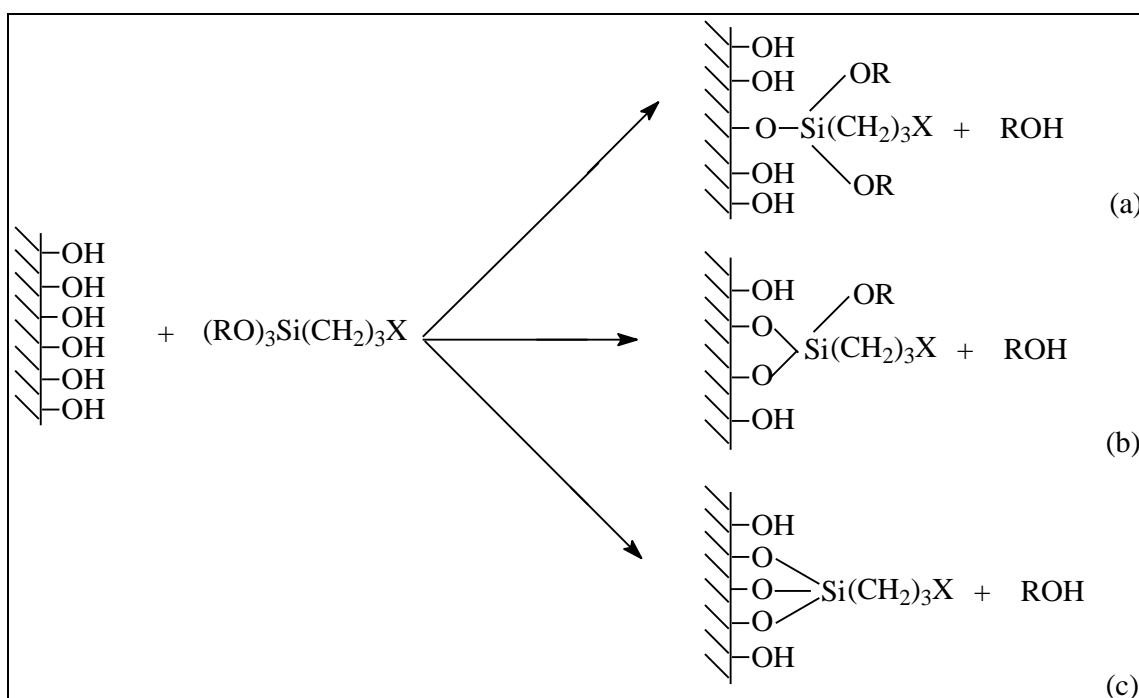


Figura 5 – Diferentes formas de ancoramento do agente ligante silano na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

A fixação covalente do grupo funcional na superfície da sílica através da utilização dos agentes ligantes silanos é alcançada por dois diferentes métodos apresentados por TAVLARIDES *et al.* (2008), que são descritos a seguir e representados esquematicamente na Figura 6.

– Rota A: O agente ligante é primeiramente fixado na superfície da sílica, seguido pela fixação do grupo funcional precursor, como apresentado na Figura 6.

– Rota B: A funcionalização do agente ligante silano é formada pela reação do agente ligante com grupos funcionais. Em seguida, o agente silano funcionalizado é fixado na superfície da sílica, conforme a Figura 7.

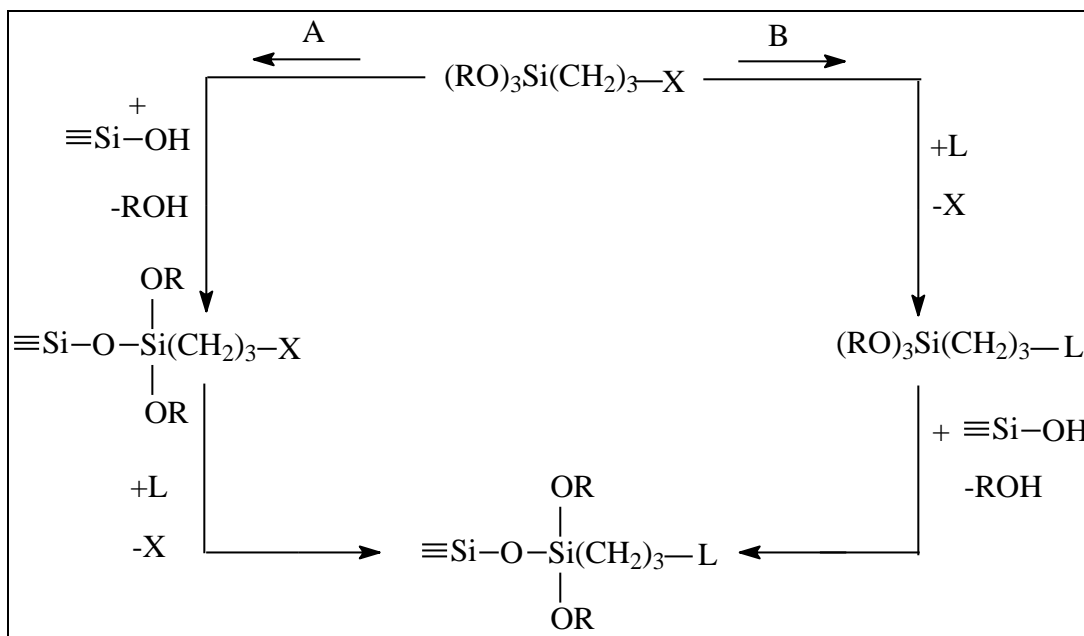


Figura 6 – Ligação covalente ao suporte pelas rotas A e B. Sendo:  $L$  o grupo funcional e  $X$  o íon (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições no avanço da tecnologia. Recentemente muitos estudos tem focado a adição de trocadores iônicos em materiais adsorventes (LIANG *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2009) com o intuito de utilizá-los como fase estacionária na SPE, como apresentado a seguir.

### 2.3.1 Síntese de Fases Estacionárias de Troca Iônica

A troca iônica é normalmente empregada na SPE para isolamento de analitos de caráter ácido ou básico presentes em solução. Os compostos básicos são retidos por intermédio de uma fase sólida, consistindo em um trocador forte de cátions, enquanto os compostos ácidos são retidos por trocadores de ânions. Um exemplo de interação entre um composto ácido e um trocador aniônico é ilustrado na Figura 7 (LANÇAS, 2004).

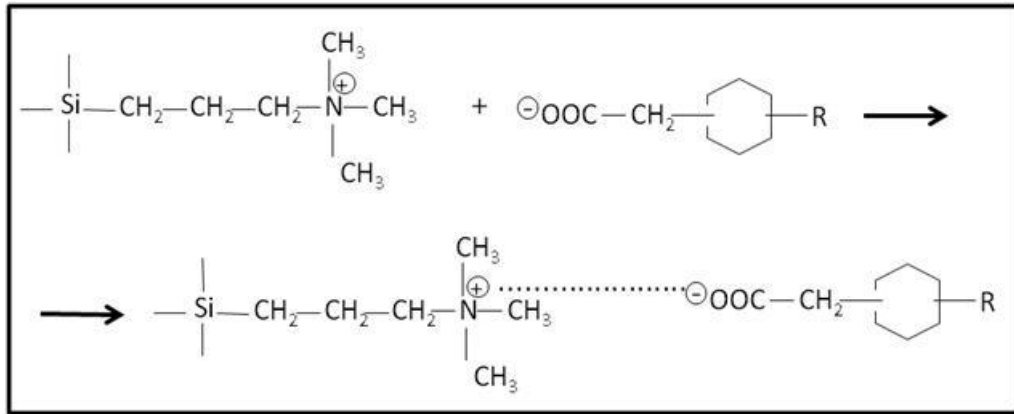


Figura 7 – Exemplo de interação entre um ácido carboxílico e um trocador aniônico (LANÇAS, 2004).

Na cromatografia por troca iônica a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamento com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária. Os diferentes graus de afinidade eletrostática entre o trocador e os íons da fase móvel regem este tipo de cromatografia. A separação de materiais por troca iônica é baseada na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel pelo grupo trocador da matriz. A diferença de afinidade entre os íons da fase móvel e a matriz é devida a diferenças de carga, sendo possível controlá-la utilizando fatores como pH e força iônica (COLLINS *et al.*, 1993). O mecanismo da ação de um trocador iônico está resumido na Figura 8.

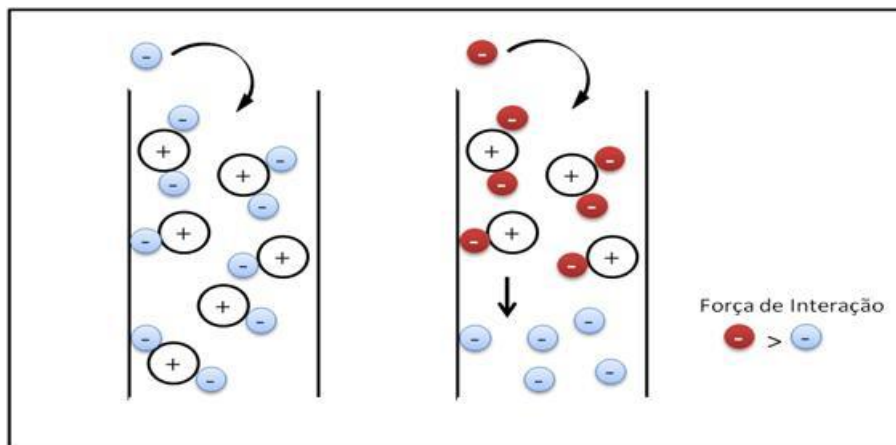


Figura 8 – Esquema do mecanismo de troca iônica (COLLINS *et al.*, 1993).



Fases estacionárias comerciais de troca iônica já estão sendo testadas na remoção de compostos indesejáveis encontrados em matrizes de petróleo. REUSSER e FIELD (2002), estudaram a SPE utilizando poliestireno–difenilbezeno (PS–DVB) como fase estacionária para determinação quantitativa de ácido benzil-succínico, contaminante da gasolina devido a biodegradação anaeróbica do xileno e tolueno.

O trabalho realizado por JONES *et al.* (2001), fez uso da SPE, empregando amina quaternária (SAX) como fase estacionária. Este estudo baseou-se no isolamento de ácidos alifáticos e naftênicos de amostras de óleo cru através de troca iônica. Segundo os autores esse método possui alto poder de separação utilizando baixo volume de solvente e mostrou-se efetivo para óleos leves e pesados, fornecendo satisfatoriamente as frações de ácidos para posterior análise em GC e GC/MS.

BORGUND *et al.* (2007) compararam o sistema de extração líquido-líquido (ELL) de ácidos com o sistema de troca iônica (Amberlyst-25). Foram estudadas oito amostras de óleo, e os resultados mostraram que a quantidade de ácido total removida por troca iônica foi três vezes maior em alguns casos, do que quando utilizou-se a extração líquido-líquido, comprovando que a extração com resinas de troca iônica é uma boa alternativa ao processo convencional de extração de ácidos do petróleo.

MORAES *et al.* (2009) utilizaram a extração em fase sólida (SPE) com trocador de ânions forte (trimetil-propil-amônio-sílica – SAX) para a obtenção de extratos ricos em compostos ácidos. Testou-se a eficiência da SPE na identificação de ácidos naftênicos em frações de petróleo brasileiro, usando cromatografia gasosa mono e bidimensional. As frações ácidas de duas amostras de derivados de petróleo brasileiro (A1 e A2) foram obtidas através de percolação sobre o cartucho SAX. A fase SAX se mostrou eficiente para a análise de compostos ácidos de frações pesadas de petróleo, visto que houve a eliminação dos tradicionais interferentes (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) e possibilitou a pré-concentração destes analitos para a análise cromatográfica.

CAMPOS *et al.* (2006) realizaram a remoção de compostos ácidos do petróleo em duas etapas: primeiramente a remoção deste composto foi efetuada através da extração líquido-líquido, obtendo uma fração contendo impurezas, como compostos nitrogenados e hidrocarbonetos. Com a finalidade de obter uma fração pura em ácidos realizou-se a segunda etapa, onde os autores utilizaram resina de troca iônica (Amberlyst A27) na extração em fase

sólida. Com a finalidade de dessorver compostos ácidos, a amostra foi eluída com dietil éter contendo 2% de ácido fórmico. Essa purificação da amostra favoreceu a análise e identificação dos compostos ácidos.

Contudo existem poucos trabalhos relatados na literatura que funcionalizam sílica e alumina com grupos orgânicos de troca iônica aplicados ao petróleo bruto, ou seja, a grande parte dos trabalhos encontrados apresenta algumas técnicas de funcionalização da sílica com grupos iônicos aplicada na separação de efedrinas (LIU *et al.*, 2004), hidroxibenzeno, aminas e bases (QIU *et al.*, 2006). Algumas destas técnicas de preparação e aplicação destas fases sólidas serão apresentadas a seguir.

NASCIMENTO *et al.* (1999) separaram ácidos naftênicos do petróleo, utilizando uma coluna de vidro empacotada com sílica gel ativada a 400 °C, modificada com uma solução de KOH em isopropanol. A amostra foi eluída pela coluna e a fração ácida foi extraída com éter etílico:ácido fórmico (8:2 v/v), para posterior identificação.

ARENAS *et al.* (2006) prepararam um trocador híbrido contendo 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octano cloreto reagido com TEOS para obter um grupo orgânico ligado a sílica.

PASSOS (2007) organofuncionalizou sílica com o grupo orgânico 10-amino-4-azadecil, pelo método de enxerto. Este grupo orgânico com capacidade de troca iônica foi enxertado na sílica com o intuito de adsorver nesta fase íons de  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , com objetivo de avaliar sua seletividade.

TIAN *et al.* (2009) obtiveram partículas de sílica funcionalizadas com líquido iônico, a partir de 3-cloropropiltrimetoxisilano e 1-metilimidazólio as quais foram utilizadas como sorvente na extração em fase sólida no processo de isolamento de tanshinonas de *Salvia Miltiorrhiza* Bunge. Os solventes de eluição utilizados foram: água, metanol e metanol/ácido acético (90/10, v/v). Os autores compararam os cartuchos de sílica funcionalizada com líquido iônico com os cartuchos de sílica tradicional e observaram que a remoção dos tanshinonas utilizando a sílica funcionalizada com líquido iônico foi maior em relação a sílica tradicional.

No trabalho reportado por LIANG e PENG (2010), microcolunas de politetrafluoretileno (PTFE) foram empacotadas com sílica modifica com líquido iônico para

pré-concentração de pequenas quantidades de cádmio. Este método mostrou resultados satisfatórios na determinação de traços de cádmio em amostras de água, segundo os autores.

## **2.4 Caracterização de Fases Estacionárias**

A caracterização de fases estacionárias é fundamental para poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades, por exemplo, a seletividade e estabilidade. Além disso, a caracterização de uma substância sobre um adsorvente é importante, pois através dela podem-se conhecer propriedades texturais, térmicas e superficiais como: composição química, composição superficial, acidez e basicidade dos compostos envolvidos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

### *2.4.1 Propriedades Texturais*

FIGUEIREDO e RIBEIRO, (1987) descrevem que, a grande maioria de sólidos adsorventes são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna, ou seja, este material é constituído por uma rede de poros que constituem respectivamente a microporosidade, mesoporosidade e macroporosidade. Devido a isso, torna-se necessário conhecer a estrutura e textura destes sólidos adsorventes. A estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido e a textura é definida pela geometria dos espaços vazios e determina sua porosidade.

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético, e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica ( $S$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ), porosidade ( $\epsilon$ ) e distribuição de tamanhos de poros, geralmente classificados em três grupos, de acordo com a sua largura: macroporos ( $> 50$  nm), mesoporos ( $2 - 50$  nm) e microporos ( $< 2$  nm). Estes parâmetros são normalmente determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

#### 2.4.1.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. Segundo FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987), para determinar experimentalmente isotermas de adsorção é necessário desgaseificar o sólido, por aquecimento com evacuação e posteriormente a quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, usando uma microbalança elétrica ou volumetricamente, aplicando a equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema. A quantidade adsorvida é geralmente expressa em moles por grama de sólido desgaseificado ( $n^a$ ), desta forma a representação gráfica das isotermas é  $n^a$  em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ), onde  $p_0$  é a pressão de saturação da substância adsorvida a temperatura do ensaio e  $p$  é a pressão de equilíbrio.

As isotermas de adsorção são classificadas em seis diferentes grupos como apresentado na Figura 9.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. As isotermas do tipo II e III corresponde a adsorção em múltiplas camadas e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas IV e V ocorrem em sólidos mesoporosos, nos quais acontece a condensação capilar, responsável pelo fenômeno de histerese. A isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada.

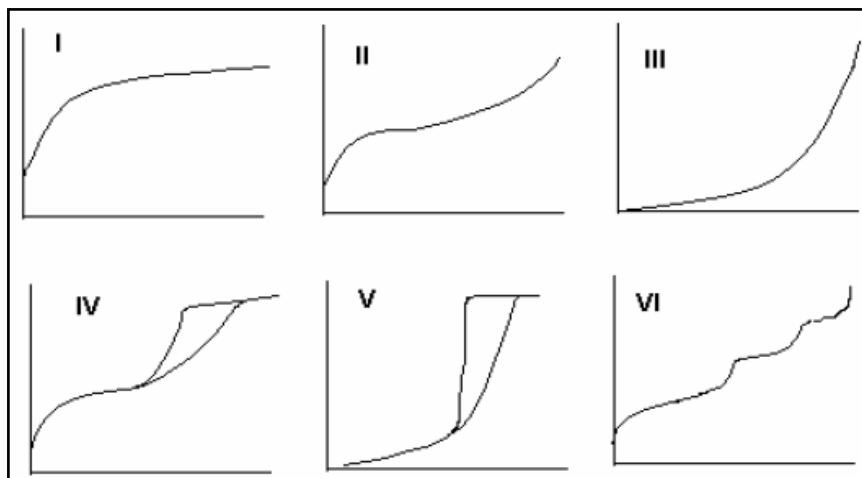


Figura 9 - Tipos de isotermas de adsorção.

#### 2.4.1.2 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Vários autores tem utilizado a técnica de BET para determinar área específica da sílica funcionalizada com grupos orgânicos (CHOU *et al.*, 2009; XIAN-YING e JUN-FA, 2008; KAROUT e PIERRE, 2007; SHI *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2007; QIU *et al.*, 2008).

Segundo FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987), através da Equação 1 deduzida por Brunauer-Emmett-Teller torna-se possível a determinação da área específica. Esta equação traduz a adsorção física de vapores e foi originalmente apresentada para descrever as isotermas do tipo II.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} (p/p_0) \quad (1)$$

Sendo:

$p$  = pressão de equilíbrio

$p_0$  = pressão de saturação

$n^a$  = número de moles do gás adsorvido

$n_m^a$  = número de moles do gás adsorvido na monocamada

$c$  = constante da equação

Os parâmetros da Equação 1 são  $c$  e  $n_m^a$ . O parâmetro  $c$  é obtido através da Equação 2 e  $n_m^a$  é obtida através do método BET que consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

$$c = \{(E_L - E_1)/RT\} \quad (2)$$

Onde :

$E_L$  = energia de adsorção a partir da 2ª camada

$E_1$  = energia de adsorção da 1ª camada

$R$  = constante dos gases

$T$  = temperatura absoluta

Para determinação da capacidade de monocamada,  $n_m^a$ , recomenda-se que a adsorção seja feita com  $N_2$  a 77 K. Uma vez que  $n_m^a$  representa a quantidade de gás adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido em ( $m^2 g^{-1}$ ) será dada pela Equação 3.

$$S = n_m^a N a_m \quad (3)$$

Sendo:

$N$  = número de Avogadro

$n_m^a$  = capacidade de monocamada ( $mol g^{-1}$ )

$a_m$  = área ocupada por uma molécula de adsorvido ( $N_2 = 0,162 nm^2$ )

Cabe salientar que a zona de validade da equação de BET é restrita a uma parte da isoterma, geralmente para valores de  $p/p_0$  entre 0,05 e 0,30.

#### 2.4.1.3 Determinação do volume de poros

O volume específico de poros,  $V_p$  ( $cm^3 g^{-1}$ ), pode ser calculado a partir das isotermas do tipo IV por aplicação da Regra de Gurvitsch através da Equação 4.

$$V_p = n_{sat}^a V_M^l \quad (4)$$

Onde:

$n_{sat}^a$  = quantidade adsorvida na saturação ( $mol g^{-1}$ )

$V_M^l$  = volume molar do adsorvido no estado líquido ( $cm^3 mol^{-1}$ )

#### 2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho refere-se a uma técnica baseada nas vibrações dos átomos e moléculas. Um espectro de infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra (STUART 2004). A radiação infravermelha

corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção mais utilizada encontra-se entre 4000 e 666  $\text{cm}^{-1}$  (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). O espectro de infravermelho irá determinar qual a fração de radiação incidente é absorvida em um determinado comprimento de onda (STUART, 2004). Isso possibilita a obtenção de informações sobre a existência de determinadas ligações no composto a estudar, o que permite tirar informações sobre a composição e estrutura do sólido adsorvente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos funcionais que permitem a obtenção de informações estruturais úteis para a identificação de substâncias. A espectroscopia no infravermelho possibilita a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve uma frequência característica de radiação no infravermelho. Desta forma, um gráfico de intensidade de radiação *versus* frequência, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

O estudo dos espectros de infravermelho de substâncias sobre sólidos absorventes tem-se mostrado importante na obtenção de informações sobre a acidez e basicidade destas substâncias. Além disso, esta técnica permite distinguir os centros de Bronsted dos centros de Lewis, bem como a sua força e importância relativa. Os centros ácidos mais fortes serão os que retêm a base a temperaturas mais elevadas, podendo ter uma idéia relativa do número de centros pela intensidade das bandas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

O instrumento mais utilizado na determinação estrutural de substâncias é o espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), pois ele apresenta grandes vantagens em relação ao infravermelho dispersivo, ou seja, no FT-IR todas as frequências são detectadas simultaneamente; apresenta rápida velocidade de varredura e permite monitoramento de experimentos cinéticos, devido ao sistema interferométrico; não há fendas no sistema para definir a resolução; utiliza um laser de He-Ne que propicia um sistema de calibração interno com exatidão e precisão na faixa de 0,01  $\text{cm}^{-1}$ ; cada frequência é modulada individualmente e a amostra é localizada longe da fonte apresentando poucos problemas com efeitos térmicos (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

### 2.4.3 Análise Química Elementar CHN

A técnica de análise elementar baseia-se na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas. Os instrumentos utilizados neste tipo de análise geralmente estão equipados com dispositivos que automaticamente carregam amostras de massa determinada para a área de combustão. No instrumento utilizado na análise elementar, as amostras são oxidadas a 900 °C, sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio. Posteriormente os produtos são arrastados com um fluxo de hélio através de um forno a 750 °C, no qual o óxido de nitrogênio é reduzido a N<sub>2</sub> e o oxigênio não utilizado é removido. Após a mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio é conduzida a um detector onde as quantidades de gases de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através das leituras registradas no detector calculam-se as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na composição do material (SKOOG *et al.*, 2002).

METER *et al.* (2009), CHOU *et al.* (2009) e QIU *et al.* (2008), empregaram a análise elementar, para determinar o conteúdo elementar C, H e N presente na cobertura da superfície.

## 2.5 Metodologia de Análise

### 2.5.1 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa

Na cromatografia gasosa substâncias volatilizáveis e gases podem ser separados através da diferença de distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Através de um sistema de injeção a amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. Utilizando temperaturas convenientes no local da injeção da amostra e na coluna, possibilita a vaporização das substâncias, que de acordo com suas propriedades e as propriedades da fase estacionária chegam à saída da coluna em diferentes intervalos de tempo. O uso de um detector na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias (COLLINS *et al.*, 1993).



A utilização do espectrômetro de massa como detector na cromatografia gasosa tornou-se uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para a análise de misturas orgânicas ou bioquímicas complexas. Sendo que o detector de massa mais simples para uso em cromatografia gasosa é o detector de aprisionamento de íons. Neste instrumento, os íons são gerados a partir de amostras eluídas através do impacto de elétrons ou por ionização química e armazenados em um campo de radiofrequência. Os íons presos são então ejetados da área de estocagem para um detector multiplicador de elétrons. A ejeção é controlada de modo a possibilitar a varredura com base na razão massa/carga (SKOOG *et al.*, 2002).

A cromatografia gasosa apresenta alto poder de resolução, tornando possível a análise de inúmeras substâncias de uma mesma amostra. Esta técnica também apresenta alta sensibilidade, fazendo com que apenas pequenas quantidades de amostra sejam necessárias para análise, além disso, é importante salientar que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, pois possibilita a quantificação de concentrações que variam de picogramas ( $10^{-12}$ ) a miligramas ( $10^{-3}$ ). A desvantagem de utilizar a técnica GC/MS para análise de substância de alta massa molecular ou contendo grupos funcionais fortemente polares, é a necessidade de derivação ou derivatização destas amostras. A derivação consiste em transformar a substância de interesse em um derivado com características adequadas para ser analisada por cromatografia gasosa. A derivação também pode ser usada para a introdução de grupos específicos, no sentido de aumentar a detectabilidade da substância. (COLLINS *et al.*, 1993).

JONES *et al.* (2001) analisaram frações ácidas de petróleo, as quais foram derivatizadas utilizando metanol/BF<sub>3</sub>, em GC e GC/MS, segundo os autores as técnicas utilizadas foram capazes de fornecer informações sobre a origem desse ácidos nos óleos.

HLOWENKO *et al.* (2002) caracterizaram os ácidos naftênicos presentes em amostras de água oriundas do processo de extração de óleo da areia, pela técnica de GC/MS. Antes de analisar as amostras, foi efetuada a derivatização das mesma utilizando N-metil-N-(terc-butildimetilsilil)trifluoroacetamida (MTBDSTFA). A estrutura formada após derivação manteve estável apresentando pequena fragmentação durante a etapa de análise em GC/MS. Por não ter ocorrido a fragmentação do derivatizante, conseguiu-se retirar informações, devido as características de cada estrutura obtidas pela análise de íons.

GRYGLEWICZ *et al.* (2002) identificaram os compostos orgânicos sulfurados obtidos através da extração de carvão por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

CAMPOS *et al.* (2006) utilizaram a técnica de GC/MS para analisar ácidos naftênicos em amostras de óleo. A derivatização das amostras foi realizada com N-metil-N-(terc-butildimetilsilil)trifluoracetamida (MTBDSTFA). Segundo os autores a estrutura formada produziu fragmentos bastante estáveis após a ionização, permitindo a identificação de compostos isolados.

### **3 ESTADO DA ARTE**

Após, realizada a revisão da literatura ficou evidenciado a escassez de trabalhos que utilizam baixas quantidades de fase estacionária e solventes na SPE para recuperação de ácidos naftênicos presentes no petróleo. Os trabalhos encontrados utilizaram altas quantidades de fase estacionária e maiores volumes de solvente, em relação ao volume utilizado neste trabalho, conseqüentemente o custo do processo analítico torna-se mais oneroso. Além disso, poucos autores fazem a análise quantitativa destes compostos, ou seja, a maioria dos trabalhos encontrados fazem somente a análise qualitativa dos ácidos naftênicos presentes em amostras de petróleo.

Visando contornar essas limitações e conseqüentemente, otimizar a técnica de SPE, buscou-se reduzir a quantidade de fase estacionária e o volume de solvente utilizado no processo, bem como desenvolver e utilizar novas fases estacionária de troca iônica e compará-las com fases comerciais, as quais já vem sendo utilizadas, e por fim realizar a análise quantitativa dos compostos ácidos presentes no petróleo, a qual foi realizada por GC/MS.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentadas as características dos materiais utilizados neste trabalho, bem como as metodologias empregadas para obtenção dos dados experimentais. Serão descritas as sínteses e caracterizações das fases estacionárias desenvolvidas, sua aplicação na extração em fase sólida (SPE) para recuperação de compostos ácidos presentes em amostra de petróleo, e por fim a metodologia de análise destes compostos através do GC/MS.

### 4.1 Sínteses de Fases Estacionárias

Com o intuito de encontrar um método eficiente de extração de ácidos naftênicos de matrizes de petróleo, foram desenvolvidas duas diferentes sínteses de fases estacionárias utilizando grupos iônicos distintos em parceria com o grupo de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. A seguir serão descritas as metodologias utilizadas em cada síntese.

#### *4.1.1 Síntese da Alumina Funcionalizada com cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano.*

Primeiramente efetuou-se a síntese do precursor cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano, conforme metodologia desenvolvida por ARENAS *et al.* (2008), onde o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (dabco), previamente sublimado, foi dissolvido em dimetilformamida (DMF). Em seguida adicionou-se 3-cloropropiltrimetoxisilano (CTMS), mantendo uma relação de dabco/CTMS de 2:1. A mistura foi agitada por 72 h, sob atmosfera de argônio à 70 °C. O sólido produzido, cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano, foi filtrado e lavado com álcool metílico e posteriormente levado a secar à 70 °C por 2 h. Subsequentemente, esta mistura foi dissolvida em formamida, água e HF 48% na proporção de 50:6:1 (v/v),

respectivamente. A solução foi aquecida a 60 °C e agitada por 10 min. Finalmente, a solução foi deixada em repouso por 30 dias, à 40 °C±1 °C, para gelatinização e evaporação do solvente. O resultado do sólido obtido foi cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

Após o precursor sintetizado, o mesmo foi ancorado na superfície da alumina, conforme apresenta a Figura 10. Foram funcionalizadas 30 g de alumina termicamente tratada a 200 °C com 2 g de cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano dissolvido em 100 mL de água destilada. A solubilização foi feita sob aquecimento a 70 °C e agitação. A alumina modificada foi resfriada a temperatura ambiente, e seca em estufa a 120 °C e batizada como Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

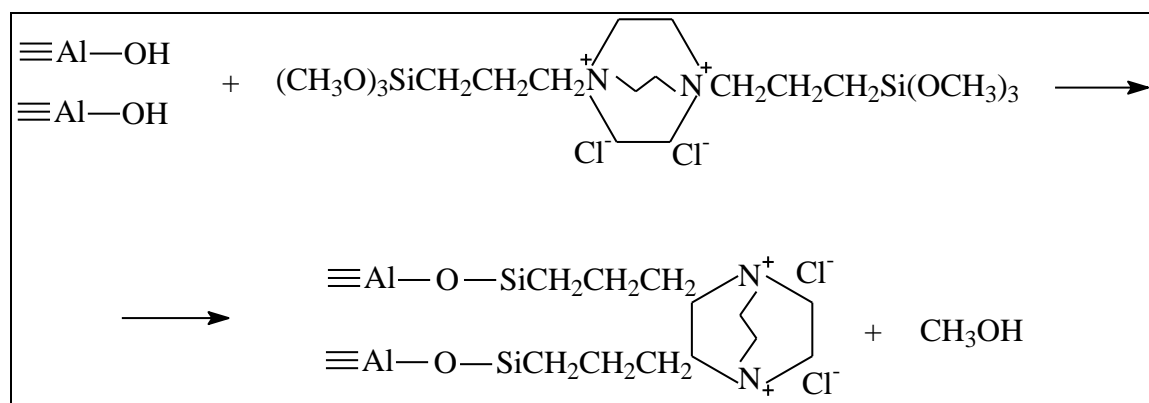


Figura 10 – Esquema da reação de funcionalização da alumina com cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano.

#### 4.1.2 Síntese do material híbrido piridiniopropilsilica

O material híbrido piridiniopropilsilica, designado como *SiPy*, foi preparado pelo grupo de Sólidos e Superfície da UFRGS em duas etapas.

Na primeira etapa foi feita a síntese da matriz usando-se o método sol-gel. Nessa etapa utilizaram-se como reagentes precursores tetraetilortosilicato (TEOS), 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), ambos da marca Aldrich, nas proporções molares de 90% (50,0 mL) de TEOS, 10% (4,5 mL) de CPTMS e HF (Merck) como catalisador. Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS pela adição de 80 mL de etanol e 8 mL

de água destilada. Após, adicionou-se CPTMS e 8,0 mL de água destilada contendo HF. A mistura foi mantida sob agitação por 40 min a temperatura ambiente, seguido do aumento da temperatura para 40 °C. A gelificação durou 3 dias.

Na segunda etapa realizou-se a reação de *grafting* da piridina: 6,5 g do material obtido na primeira etapa foi imerso em 70 mL de solução de piridina em tolueno ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e aquecida na temperatura de refluxo durante 24 h. O sólido resultante foi separado, lavado com tolueno, etanol, éter etílico e aquecido a 50°C sob vácuo.

## 4.2 Caracterizações

As caracterizações das fases estacionárias sintetizadas foram realizadas em diferentes locais, sendo que a alumina pura e a Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi caracterizada na Unicamp e a *SiPy* na UFRGS. A seguir estão descritas as duas metodologias utilizadas nas caracterizações destes materiais.

### 4.2.1 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na análise de infravermelho da alumina pura e da fase Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e 64 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

A análise de infravermelho (IR) foi realizada utilizando uma cela previamente descrita por FOSCHEIRA *et al.* (2001). Segundo o autor a cela tem duas seções, um forno que consiste de um filamento elétrico na parede externa da célula, na outra seção, existem duas janelas de KBr para submeter o feixe de infravermelho na amostra, utilizando um suporte móvel. A amostra pode ser aquecida no forno, desta forma ela não é exposta ao ambiente externo. Para realizar a análise de infravermelho da *SiPy*, a pastilha do material puro foi aquecida a 200°C, por 1 h, sob vácuo de  $10^{-2}$  Torr. O espectro foi obtido com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 150 varreduras, utilizando um equipamento Shimadzu FTIR, Prestigie 21.

#### 4.2.2 Análise elementar (CHN)

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio na alumina pura e na fase Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram medidos em um Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400. As análises foram feitas em triplicata. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são dados como resultados finais, pelo detector do equipamento.

O material híbrido *SiPy* foi submetido à análise elementar utilizando um equipamento Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400. Os resultados foram obtidos em duplicata.

#### 4.2.3 Análise de Cloretos

A quantidade de íons cloretos trocáveis no material híbrido *SiPy* (equivalente à quantidade de grupos piridina disponíveis no material) foi determinada por titulação potenciométrica, utilizando solução padrão de AgNO<sub>3</sub>.

#### 4.2.4 Área superficial

A área superficial específica ( $S_{B.E.T.}$ ) da alumina pura e da Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi determinada através da adsorção de nitrogênio, no equipamento Autosorb I - Quantachrome Instruments, utilizando o método B.E.T. (multipontos). As amostras sofreram um tratamento térmico prévio, pelo próprio equipamento, afim de eliminar resíduos de umidade ou orgânicos líquidos, os quais são removidos por vácuo.

As isotermas de adsorção-dessorção do material híbrido *SiPy* foram determinadas no ponto de ebulição do nitrogênio líquido, utilizando um aparelho volumétrico, conectado a uma linha de vácuo, com uma bomba turbomolecular. As medições de pressão foram feitas utilizando uma coluna capilar de Hg. A amostra foi tratada a 140°C, sob vácuo, por 1 h. A área específica foi determinada pelo método B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938) e a distribuição de tamanho de poros foi obtida utilizando o método B.J.H. (BARRET *et al.*, 1951).

#### 4.2.5 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 LV operando a 20 kV. As amostras foram fixadas em fita condutora de carbono e recobertas com uma camada condutora de ouro com o auxílio de um metalizador BALTEC MED 020.

### 4.3 Preparo dos Padrões

Para o teste da eficiência das fases estacionárias para recuperação de compostos ácidos, na extração em fases sólida (SPE), primeiramente utilizou-se um sistema modelo, como descrito a seguir.

No desenvolvimento da metodologia para a recuperação de ácidos através da SPE com diferentes fases estacionárias, utilizaram sete padrões da marca Fluka apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrões de ácidos carboxílicos

<b>Compostos Ácidos</b>	<b>Número de Carbono</b>	<b>Z</b>
Ácido carboxílico ciclopentano	$\text{C}_6$	-2
Ácido carboxílico ciclohexano	$\text{C}_7$	-2
Ácido carboxílico 1-metil-ciclohexano	$\text{C}_8$	-2
Ácido dodecanoico	$\text{C}_{12}$	0
Ácido tetradecanoico	$\text{C}_{14}$	0
Ácido eicosanóico	$\text{C}_{20}$	0
Ácido docosanóico	$\text{C}_{22}$	0

Os ácidos carboxílicos são acíclicos ( $Z = 0$ ) e outros têm um único ciclo ( $Z = -2$ ). As soluções mãe, as quais foram estocadas sob refrigeração, foram preparadas na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em diclorometano (DCM) (Merck 99%), exceto a solução de ácido eicosanóico ( $\text{C}_{20}$ ) a qual foi preparada em hexano (Sigma Aldrich 99%). A partir destas soluções, preparou-se uma mistura dos ácidos em concentrações de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para ácidos



acíclicos e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para ácidos cíclicos, utilizados na primeira etapa de desenvolvimento da metodologia. Na segunda etapa, a mistura preparada foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  tanto para ácidos cíclicos como para ácidos acíclicos. As soluções contendo a mistura de ácidos foram colocadas no topo do cartucho de SPE e aspiradas com baixo vácuo, esse procedimento foi realizado em triplicata.

#### 4.4 Preparação da fração de resinas do petróleo

O petróleo utilizado nesta dissertação foi o B1, o qual foi caracterizado nos laboratórios da PETROBRAS (CENPES) visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo estudado. A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros de caracterização deste petróleo.

Tabela 2 – Propriedades do petróleo B1

<b>Propriedade</b>	<b>B1</b>
Densidade ( $^{\circ}\text{API}$ )	24,6
Densidade relativa ( $20^{\circ}\text{C g (cm}^3)^{-1}$ )	0,9024
Número de acidez total ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ )	0,50
Saturados (% m/m)	48,7
Aromáticos (% m/m)	32,1
Resinas (% m/m)	17,3
Asfaltenos (% m/m)	1,9
NaCl (% m/m)	0,0019

Devido ao fato do petróleo ser uma matriz complexa é necessária uma pré-separação antes de desenvolver qualquer metodologia analítica para identificar os compostos polares presentes. Neste trabalho o petróleo B1 foi fracionado em oito frações, as quais 5 frações compreendem compostos saturados, olefinas e aromáticos e três frações compostos mais polares: resinas, asfaltenos e asfaltóis. O procedimento de fracionamento dos analitos foi realizado pelo método de cromatografia em coluna de vidro (1 cm D.I. x 30 cm de comprimento), utilizando 20 g sílica gel com granulometria de 70 - 230 mesh, a qual foi previamente ativada a  $140^{\circ}\text{C}$  por 4 h. Os compostos foram eluídos utilizando uma sequência de solventes em ordem crescente de polaridade. A Figura 11 representa a sequência de

fracionamento da amostra de petróleo em oito frações.

Após várias réplicas do fracionamento, foi possível obter uma massa de 500 mg da fração F6 (resinas) a qual foi solubilizada em hexano, no balão de 10 mL. A partir desta solução foram preparados 10 mL de solução de trabalho, na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> para extração dos compostos ácidos por SPE com resina de troca iônica.

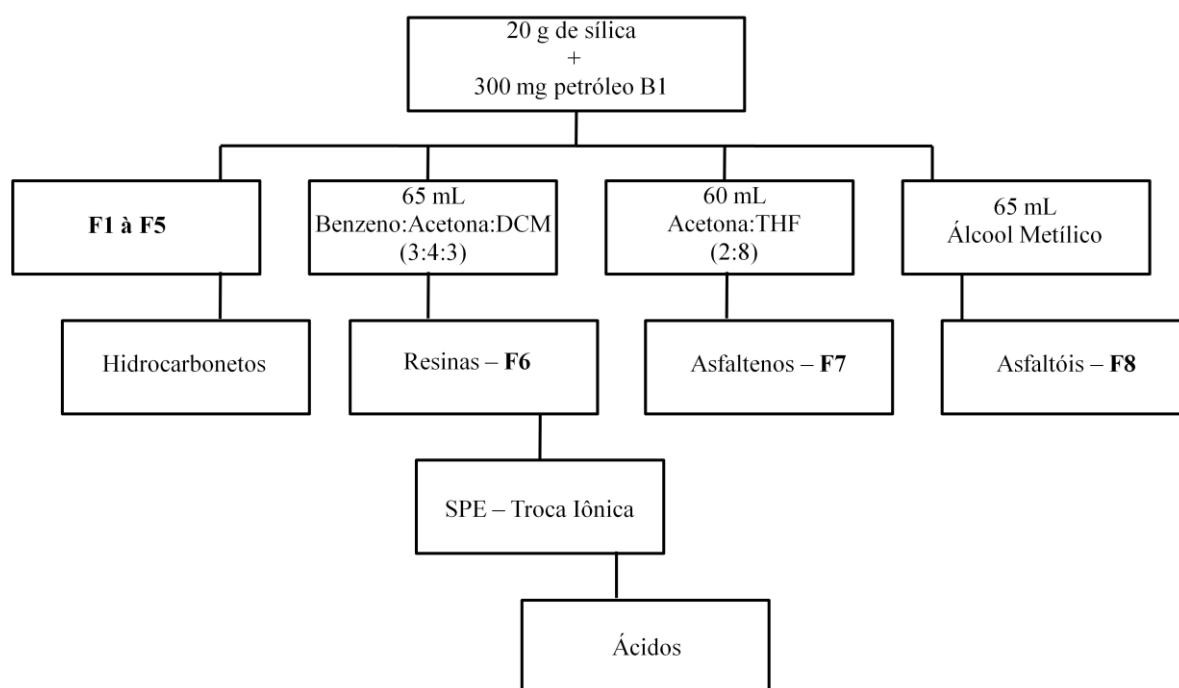


Figura 11 – Esquema de fracionamento em coluna de vidro.

A extração dos ácidos por SPE foi realizada com a fração de resinas e outra fração de resinas fortificada com padrões (*spike*) a 10 mg L<sup>-1</sup> dos padrões de ácidos carboxílicos (Tabela 1), a fim de estudar o efeito da matriz no processo de SPE por troca iônica.

#### 4.5 Extração em fase sólida (SPE) por troca iônica

Na extração em fase sólida por troca iônica, foram utilizadas as fases estacionárias

comerciais SAX (amina quaternária) e NH<sub>2</sub> (sílica aminopropil), da marca Phenomenex, do tipo Strata, ambas representadas na Figura 12. A área superficial específica da SAX e NH<sub>2</sub> são 484 e 461 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente, conforme informações do fabricante. As novas fases alumina funcionalizada com cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano (Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a fase piridiniopropilsílica (*SiPy*) sintetizadas neste trabalho, também foram utilizadas na SPE por troca iônica e suas características serão descritas nos resultados na seção de caracterização das fases estacionárias.

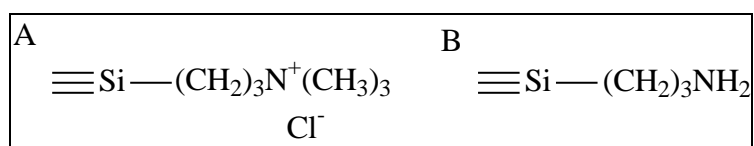


Figura 12 – Estrutura química A) SAX; B) NH<sub>2</sub>.

O desenvolvimento da metodologia para extração em fase sólida por troca iônica foi realizado com soluções modelos onde se utilizaram os padrões descritos na seção 4.3. Os cartuchos de SPE, com 500 mg de fase estacionária foram condicionados com 5 mL de hexano. Em seguida 10 mL da amostra foram eluídas através da coluna, e posteriormente lavadas com 10 mL de hexano para remover os interferentes. A recuperação da fração ácida da amostra foi realizada através da eluição dos compostos ácidos com solução de ácido fórmico em éter etílico. Para a otimização da metodologia analítica foi realizada a recuperação de compostos ácidos de duas maneiras: 1) eluição com 20 mL de éter etílico contendo 5% (v/v) de ácido fórmico e 2) eluição com 20 mL de éter etílico contendo 10% (v/v) de ácido fórmico.

No segundo momento, utilizou-se como amostra a solução contendo a fração das resinas (F6) e a solução contendo a fração das resinas (F6) fortificada com padrões de ácidos carboxílicos, conforme seção 4.4. O procedimento da SPE ocorreu de maneira similar, sendo que a eluição da fração ácida foi realizada somente com a solução de 10% (v/v) de ácido fórmico em éter etílico e em seguida 10 mL de metanol para os demais compostos polares que ainda poderiam estar adsorvidos na fase estacionária. Subsequentemente, a fração ácida foi seca sob fluxo de N<sub>2</sub> e ressuspensa com 1 mL de DCM para posterior análise cromatográfica.

## 4.6 Análise cromatográfica

Antes de proceder a análise cromatográfica a fração ácida foi derivatizada com N-metil-N-(*t*-butildimetilsilil) trifluoroacetamida MTBDSTFA (Fluka). Esse método garante a formação de ésteres dos ácidos (*tert*-butildimetilsilil ou *t*-BDMS). O MTBDSTFA produz fragmentos característicos, onde o pico base predominante é o  $[M-57]^+$  e o íon  $m/z$  75. A fragmentação dos ésteres de *t*-BDMS, ocorre conforme Figura 13 (ST. JOHN *et al.*, 1998).

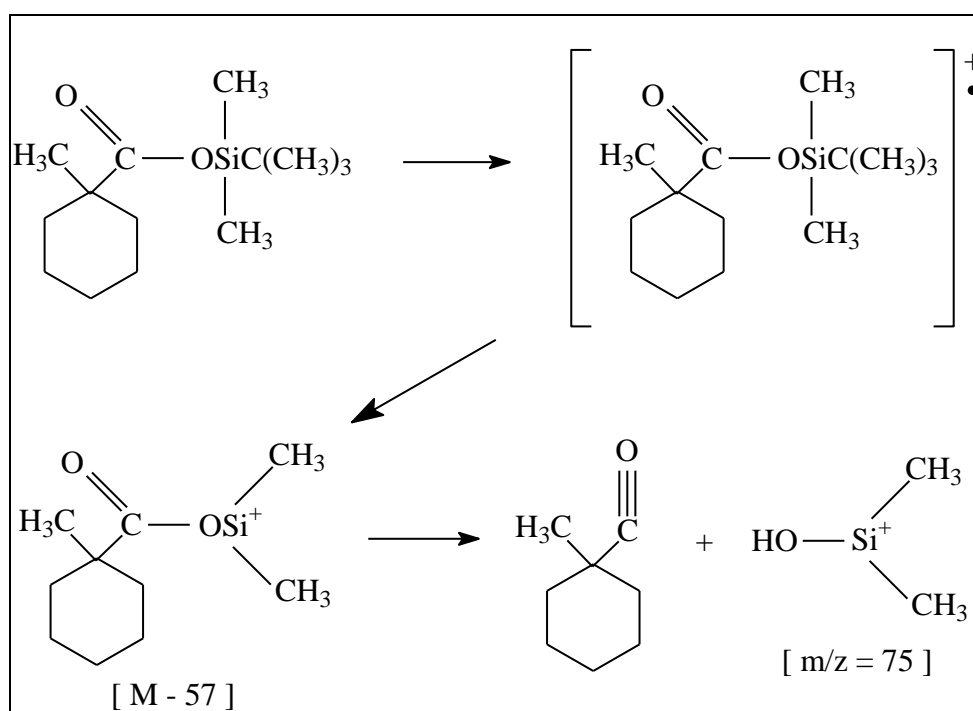


Figura 13 – Esquema de fragmentação do *t*-BDMS derivado do ácido 1-metilciclohexanóico.

Estes íons são muito estáveis, representados pelo maior pico no espectro de massa. O valor do pico base varia com o número de carbonos e o *Z*, o que permite identificar a família dos ácidos naftênicos e pode ser acompanhado através da Tabela 3 (CLEMENTE e FEDORAK, 2004).

Tabela 3 – Número de carbonos e Z para os ácidos naftênicos derivatizados com MTBDSTFA.

Nº Carbonos	Z = deficiência de hidrogênio						
	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

\* Células marcadas representam compostos que existem na teoria, porém não são encontrados ácidos naftênicos com tais estruturas.

Para que ocorra a formação de ésteres dos ácidos (t-BDMS), transferem-se 300 µL da fração ácida que foi dissolvida em 1 mL de DCM para um *vial* e adicionam-se 20 µL de MTBDSTFA. Esta adição foi procedida sob atmosfera de nitrogênio para evitar a polimerização do derivatizante. Após, os *vials* fechados foram colocados em um banho de areia à 60 °C por 20 min para assegurar que a reação seja completa. Então, as tampas dos *vials* foram retiradas para evaporação do solvente e do excesso de derivatizante. Uma vez seco, adicionavam-se aos *vials* 900 µL de DCM e 100 µL da solução de 500 mg L<sup>-1</sup> do padrão interno (Laurato de Etila) e em seguida encaminhadas para análise cromatográfica.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS) modelo Shimadzu QP-2010 Plus. A coluna capilar utilizada foi Rtx-1MS (100 % dimetil polisiloxano) com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária e 30 m de comprimento. As

condições cromatográficas foram modo de injeção *split* (1:20), temperatura do injetor 280 °C, volume injetado 1 µL, fase móvel utilizada, gás hélio com taxa de fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, temperatura da interface 300 °C e rampa de temperatura de 75 °C (0 min) - 2 °C min<sup>-1</sup> - 280 °C (30 min).

#### 4.6.1 Análise Quantitativa

Para análise quantitativa utilizou-se o método de padronização interna. O fator resposta foi determinado para cada ácido através da injeção da mistura de padrões ácidos com concentração conhecida. A relação entre a área do pico de cada ácido e do padrão interno e a concentração do padrão interno e de cada ácido são relacionadas no cálculo do fator de resposta, como mostra a Equação 5.

$$f_R = \frac{A_A * C_{PI}}{A_{PI} * C_A} \quad (5)$$

Onde:

$f_R$  – fator resposta

$A_A$  – área do pico de cada substância

$C_A$  – concentração conhecida de cada substância

$A_{PI}$  – área do pico do padrão interno

$C_{PI}$  – concentração conhecida do padrão interno

Após cálculo do fator de resposta, calculou-se a concentração de cada padrão adicionado na mistura, a qual foi utilizada na SPE, conforme Equação 6.

$$C_A = \frac{A_A * C_{PI}}{A_{PI} * f_R} \quad (6)$$

Por fim, para cálculo da porcentagem de recuperação dos padrões ácidos multiplicou-se a Equação 6 por 100.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações obtidas através da análise elementar, análise textural, espectrometria no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura para o material híbrido *SiPy*, para a alumina pura ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e alumina funcionalizada (*Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*).

A representação da estrutura química do material híbrido piridiniopropilsilica (*SiPy*), está apresentada na Figura 14.

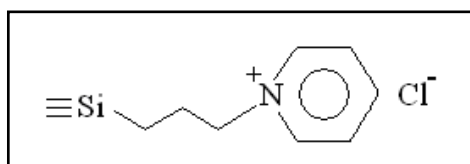


Figura 14 – Estrutura do material híbrido *SiPy*

A Tabela 4 apresenta a análise elementar da alumina pura ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e dos materiais sintetizados (*SiPy* e *Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*).

Tabela 4 – Análise elementar

Amostra	Análise elementar			
	% Carbono <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	% Hidrogênio <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	% Nitrogênio <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Cloreto <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )
<i>SiPy</i>	1,14	—	0,94	0,95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,07	0,12	0,02	NR
<i>Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,11	0,87	0,27	NR

<sup>a</sup> = obtida por análise elementar; <sup>b</sup> = obtida por análise potenciométrica;

Os resultados de análise elementar, mostrados na Tabela 4, indicam que o híbrido apresenta aproximadamente 1 mmol de grupo orgânico por grama de material. Com relação, ao percentual de C, H e N da  $Al_2O_3$  e após sua funcionalização com o grupo orgânico (Dab- $Al_2O_3$ ), observa-se que houve um aumento no percentual destes elementos, o que nos permite dizer que ocorreu o ancoramento do cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano na alumina.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados encontrados na análise textural dos dois materiais sintetizados. A área específica do material híbrido *SiPy* é de  $187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para o Dab- $Al_2O_3$  a área específica obtida pelo método BET e o volume de poro obtido por BJH foi de  $209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 5 – Análise textural

Amostra	Análise textural	
	Área específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
<i>SiPy</i>	187	0,22
$Al_2O_3$	208	0,47
Dab- $Al_2O_3$	209	0,47

As isotermas de adsorção e dessorção são apresentadas na Figura 15. A isoterma de adsorção é do tipo IV para ambos os materiais estudados (Figura 15A e 15B), sendo este tipo de isoterma típico de material mesoporoso (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). A curva de distribuição de tamanho de poros é apresentada na Figura 16, confirmando que o material híbrido *SiPy* apresenta poros com diâmetros entre 4 e 12 nm (Figura 16A) e o adsorvente Dab- $Al_2O_3$  apresenta poros com diâmetro entre 3 e 12 nm (Figura 16B), que permitem sua utilização como fase estacionária adsorvente para os compostos ácidos de interesse deste trabalho.



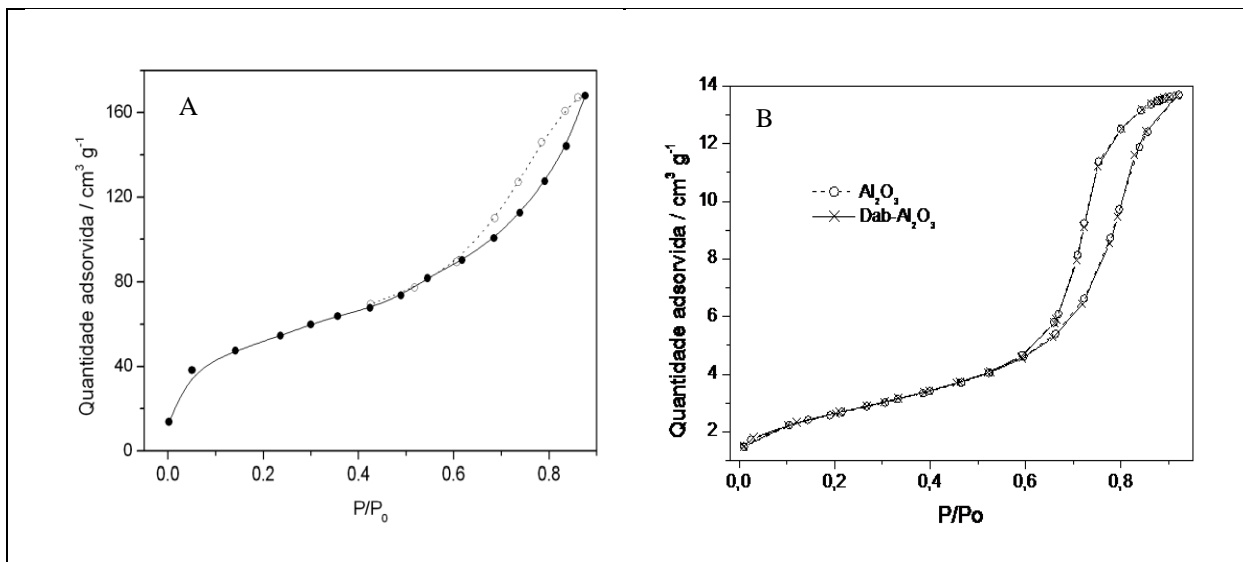


Figura 15 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtida à temperatura de 77 K: A) material híbrido *SiPy* e B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Dab-Al}_2\text{O}_3$ .

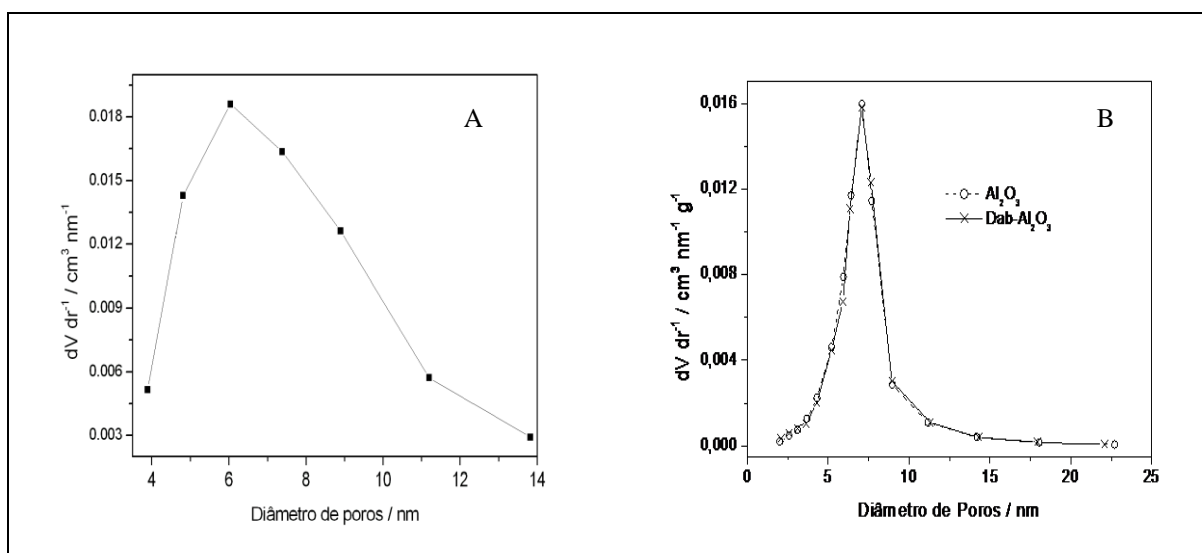


Figura 16 – Distribuição de tamanho de poros: A) material híbrido *SiPy* e B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Dab-Al}_2\text{O}_3$ .

Observa-se nas Figuras 15B e 16B que as isothermas de adsorção e dessorção e a distribuição de tamanho de poro da alumina pura ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e da alumina funcionalizada ( $\text{Dab-Al}_2\text{O}_3$ ) foram semelhantes, isso significa que as amostras são idênticas e que a imobilização do dabco foi na forma de uma monocamada, sem alterações na textura da alumina.

A Figura 17 apresenta o espectro no infravermelho da amostra de *SiPy* previamente

aquecida a 200°C por 1 h, sob vácuo.

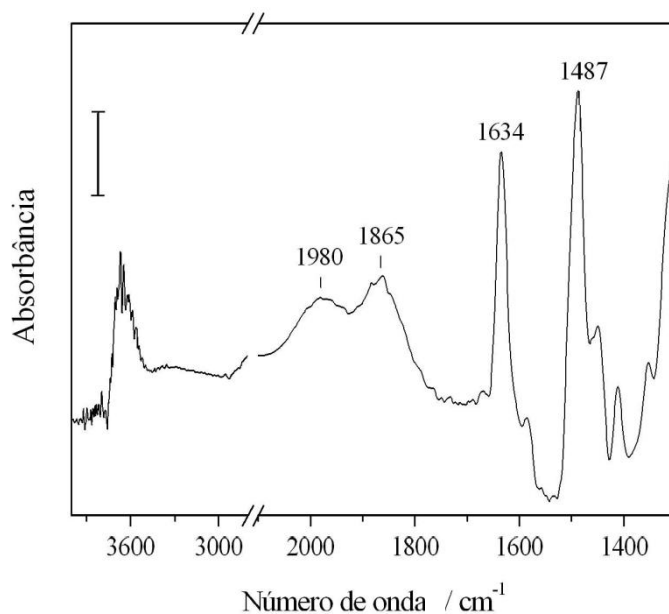


Figura 17 – Espectro no infravermelho do material híbrido *SiPy*, obtido à temperatura ambiente após tratamento térmico à temperatura de 200 °C, sob vácuo. O valor da barra é 0,2.

De acordo com o espectro da figura acima, a fração orgânica da amostra do material híbrido pode ser identificada pelas bandas de absorção em 1634 e 1487  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos modos de vibração do anel do íon piridínio (BENVENUTTI, 1992). O componente inorgânico do material híbrido pode ser identificado pelas bandas típicas da sílica em 1980 e 1865  $\text{cm}^{-1}$  (MANIAR *et al.*, 1990) e também pelas bandas de silanol entre 3700 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  (COSTA *et al.*, 1997). A presença do íon piridínio na amostra tratada termicamente a 200 °C, sob vácuo, é uma evidência da alta estabilidade térmica deste grupo orgânico, indicando que ele está ligado covalentemente à superfície.

A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

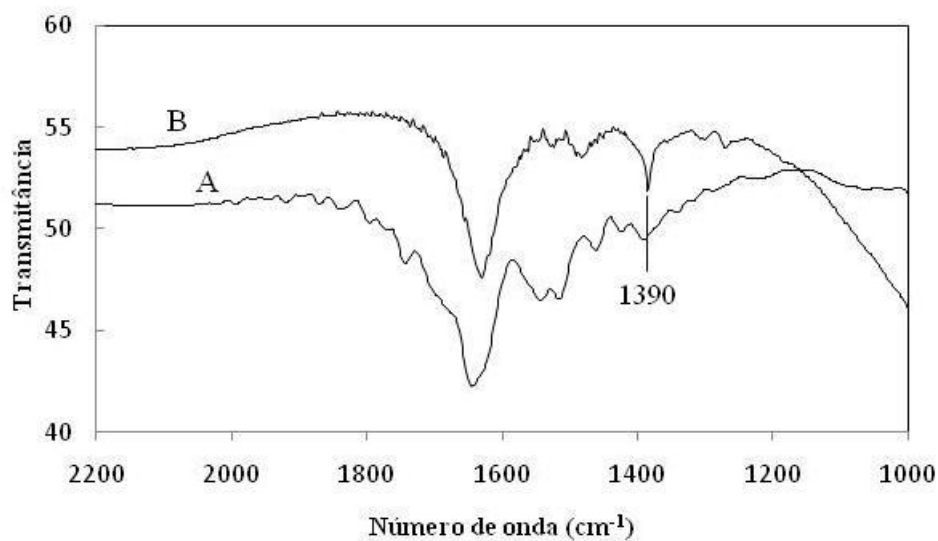


Figura 18 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier: A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e B) Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Através da análise dos espectros de infravermelho da Figura 18 observa-se que o espectro da fase estacionária Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma banda de absorção em  $1390\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação Si- $\text{CH}_2$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2007), indicando que ocorreu a ligação entre o grupo orgânico cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano e a alumina conforme esquema proposto na Figura 10.

ARENAS *et al.* (2008) prepararam um xerogel híbrido contendo o mesmo grupo funcional (cloreto de 1,4-bis(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano). Na análise de infravermelho deste material foi observada uma banda na região de  $1467\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao  $\text{CH}_2$  do grupo funcional. Contudo, esta banda não foi observada no espectro do material sintetizado.

A Figura 19 apresenta as imagens obtidas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina pura (Figura 19A e 19C) e da alumina funcionalizada (Figura 19B e 19D).

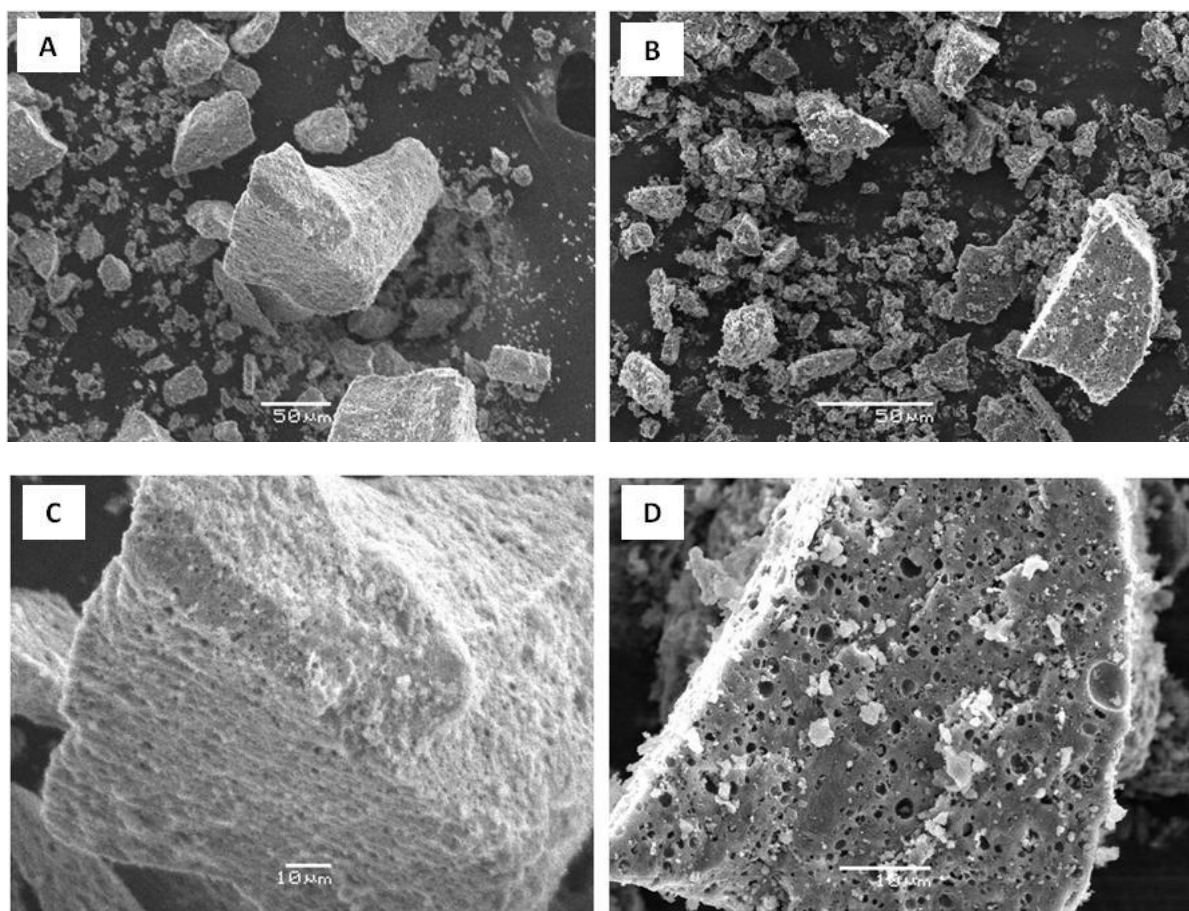


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das fases A e C) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e B e D) Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Observa-se na Figura 19 que não houve alteração na morfologia do material adsorvente após o ancoramento do grupo orgânico. Além disso, verifica-se na Figura 19D a macroporosidade da fase Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmando o resultado de 0,47 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para o volume de poro desta fase, apresentado na Tabela 5.

## 5.2 Recuperação dos compostos ácidos

O estudo da recuperação dos compostos ácidos primeiramente foi executado utilizando padrões de ácidos carboxílicos para avaliar a eficiência das fases estacionárias comerciais e sintetizadas, e também para determinar a concentração de ácido no eluente (ácido fórmico em

éter etílico) a ser utilizada nos experimentos posteriores, os quais foram feitos utilizando a fração das resinas (F6) proveniente do petróleo B1.

As soluções contendo os padrões de ácidos carboxílicos foram derivatizadas e em seguida injetada no GC/MS, conforme descrito na seção 4.6, e o cromatograma obtido está apresentado na Figura 20.

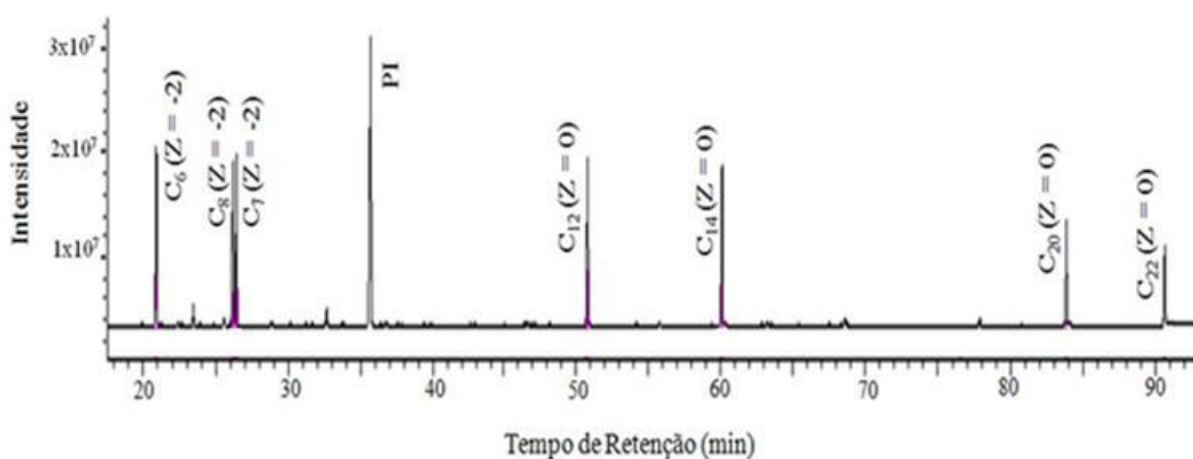


Figura 20 – Cromatograma típico da solução padrão de ácidos carboxílicos na concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  obtido por GC/MS.

Através do cromatograma acima foram determinados os tempos de retenção e os íons monitorados na espectrometria de massas de cada padrão ácido utilizado, como mostra a Tabela 6. Além disso, o cromatograma serviu como base para o cálculo do percentual de recuperação de cada padrão ácido presente no sistema modelo eluído através das fases estacionárias comerciais e sintetizadas usadas na SPE e também para posteriores identificações e quantificação dos padrões ácidos adicionados na amostra F6, extraídos por SPE e analisados em GC/MS.

Tabela 6 – Tempo de retenção e íons monitorados após derivatização dos padrões de ácidos carboxílicos, analisados em GC/MS.

<b>Composto Ácido</b>	<b>Tempo de Retenção</b>	<b>Íon de Referência (*)</b>
C <sub>6</sub> (Z = -2)	20,89	171
C <sub>7</sub> (Z = -2)	26,44	185
C <sub>8</sub> (Z = -2)	26,19	199
C <sub>12</sub> (Z = 0)	50,82	257
C <sub>14</sub> (Z = 0)	60,11	285
C <sub>20</sub> (Z = 0)	83,87	369
C <sub>22</sub> (Z = 0)	90,67	397

(\*) Conforme Tabela 3.

### 5.2.1 Recuperação dos compostos ácidos utilizando 5% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

A Figura 21 apresenta a recuperação dos ácidos cíclicos (Z = -2) na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, utilizando duas fases estacionárias comerciais (SAX e NH<sub>2</sub>) e uma fase estacionária sintetizada (Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eluídas com concentração de 5% de ácido fórmico em éter etílico (v/v). Pode-se observar nesta figura que a recuperação dos ácidos cíclicos é muito baixa, demonstrando que a concentração de 5% do eluente não é suficiente para que ocorra com facilidade a troca iônica entre o ácido adsorvido e trocador aniônico, a fim de se ter uma recuperação significativa dos ácidos que estão fortemente adsorvidos nas fases estacionárias.

A recuperação dos ácidos acíclicos (Z = 0) na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> apresentou bons resultados, atingindo valores de 75 a 90% na recuperação dos ácidos de maior cadeia carbônica, utilizando como fase estacionária a SAX, como mostra a Figura 22. Isto pode ser explicado considerando que ácidos de maior cadeia carbônica tem pKa maior, consequentemente a força de atração entre o grupo funcional do ácido naftênico e a fase de troca iônica é menor. Também pela concentração de moléculas de ácidos acíclicos adsorvidos nas fases estacionárias que estão em menor quantidade e consequentemente em menor número para a eluição favorecendo um percentual maior.

Os ácidos cíclicos apresentam pKa menor que ácidos acíclicos com o mesmo número

de carbonos, realizando uma forte adsorção destes ácidos na fase estacionária, resultando em baixa recuperação destes compostos (Figura 21) (ALLINGER *et al.* 1978).

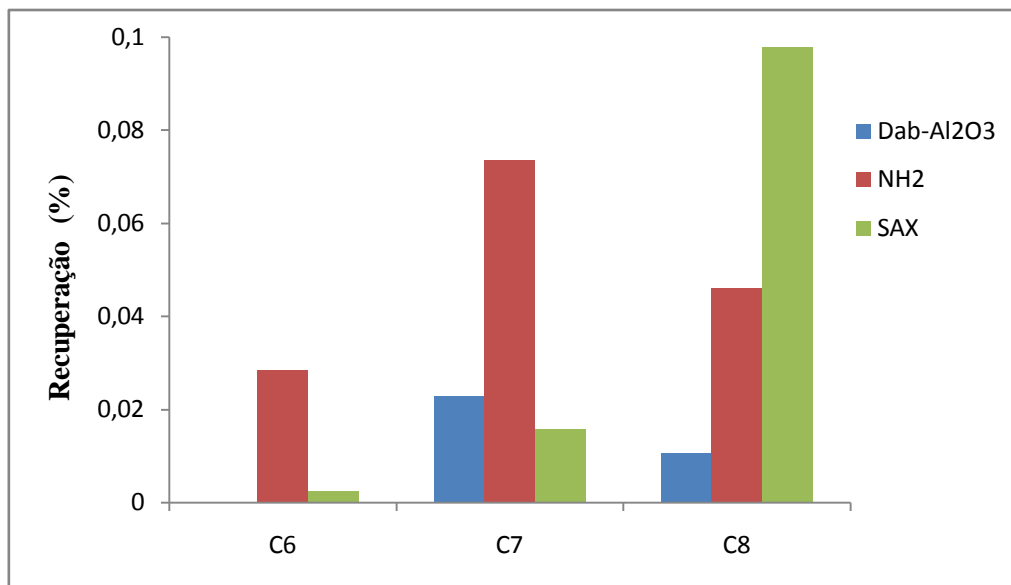


Figura 21 – Recuperação de ácidos cíclicos ( $Z = -2$ ) com diferentes fases estacionárias e eluídos com 20 mL de solução 5% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

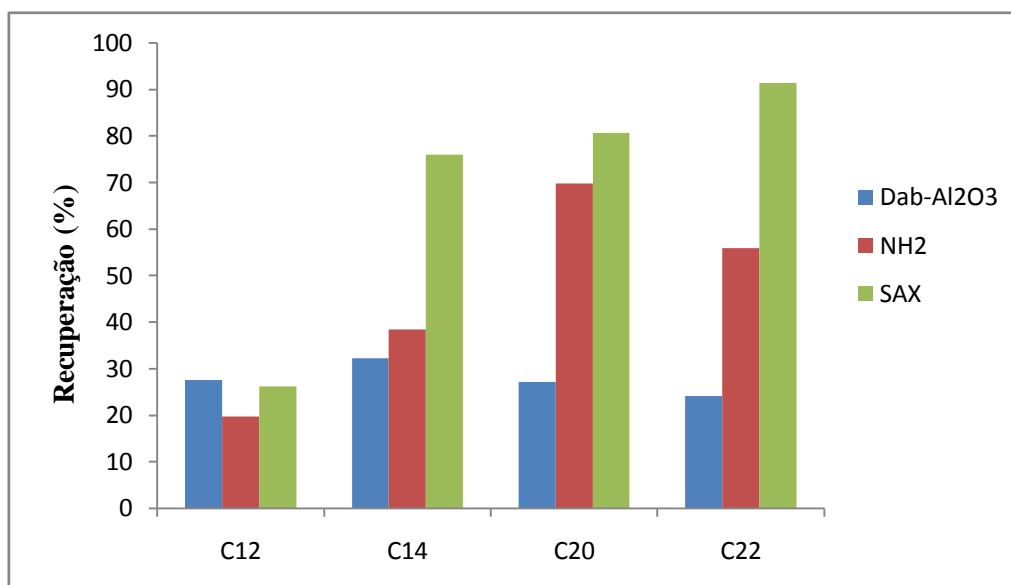


Figura 22 – Recuperação de ácidos acíclicos ( $Z = 0$ ) com diferentes fases estacionárias e eluídos com 20 mL de solução 5% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

Com relação às fases estacionárias utilizadas, verificou-se que para os ácidos cíclicos, os quais estão fortemente adsorvidos, não houve uma diferença expressiva entre as três fases testadas. Porém, quando se refere a recuperação dos ácidos acíclicos, pode-se observar que a fase de troca iônica SAX apresentou maior recuperação destes compostos com relação as fases  $\text{NH}_2$  e Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , concluindo que quando a força de adsorção dos ácidos tem menor intensidade, a estrutura química da fase estacionária influencia na recuperação, pois observa-se na Figura 12 que a fase de troca iônica SAX apresenta um impedimento estérico ao redor do grupo amino, ou seja, os compostos com menor força de atração, como os ácido acíclicos, quando adsorvidos nesta fase são recuperados com maior facilidade.

Devido ao fato de não encontrar resultados satisfatórios na recuperação dos ácidos cíclicos e acíclicos, um novo eluente com maior concentração ácida (10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v)) foi testado, os resultados destes testes estão apresentados a seguir.

### *5.2.2 Recuperação dos compostos ácidos utilizando 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).*

Para verificar a influência da concentração do eluente na recuperação dos compostos ácidos, eluiu-se pela fase estacionária sintetizada Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 mL da mistura de padrões na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para ácidos cíclicos e  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para ácidos acíclicos.

A Figura 23 mostra a recuperação dos compostos ácidos na Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  usando as duas diferentes misturas de eluente, 5% e 10% de ácido fórmico em éter etílico, verifica-se que a recuperação dos ácidos cíclicos não foi maior que 0,1% quando eluídos com 5% de ácido fórmico em solução de éter (Figura 23A) (os dados apresentados foram multiplicados por  $10^2$  para fins de dimensionamento). Quando a solução de 10% de ácido fórmico em éter etílico foi utilizada, foi recuperada uma maior concentração dos ácidos cíclicos, chegando a aproximadamente 21,5% para o  $\text{C}_8$ . A recuperação dos ácidos acíclicos (Figura 23B) apresentou o mesmo comportamento dos ácidos cíclicos, em que a eluição com solução de ácido fórmico 10% resultou em melhor recuperação, alcançando a total recuperação dos ácidos  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{20}$  e  $\text{C}_{22}$ . Com base nestes resultados, a partir de agora os experimentos foram realizados utilizando esta solução de ácido fórmico 10% como eluente.



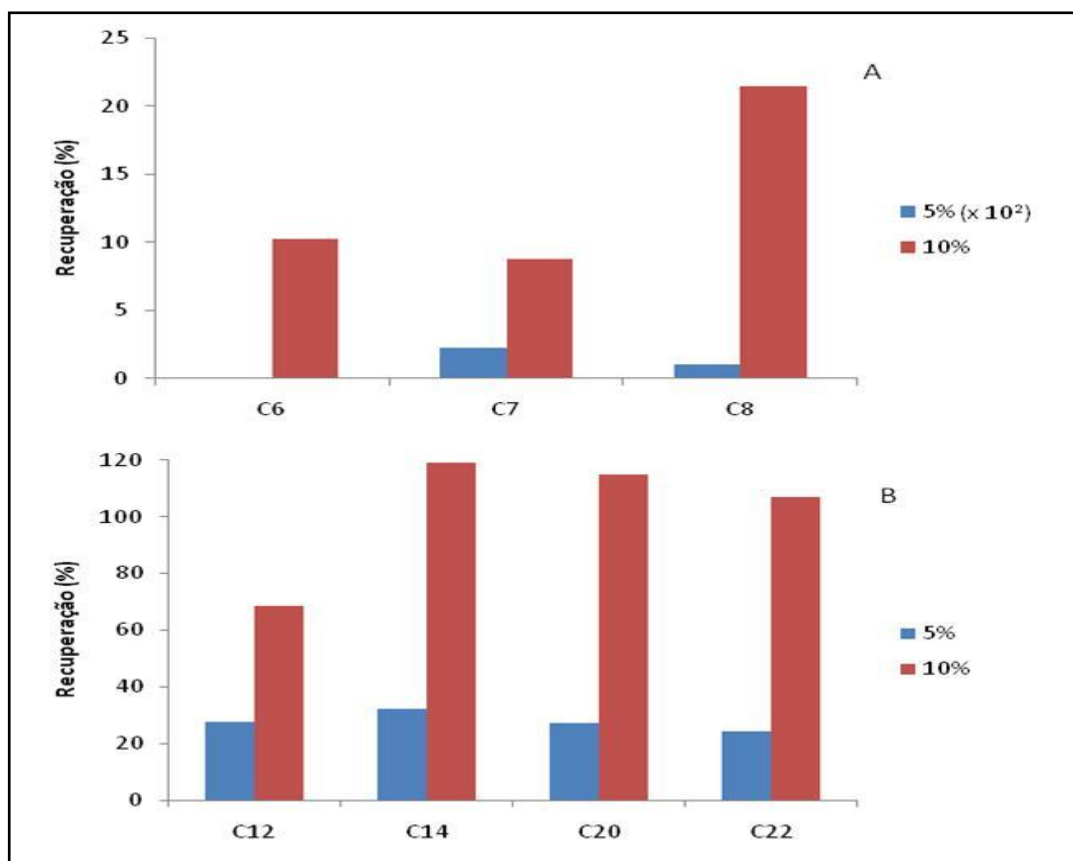


Figura 23 – Comparação de diferentes concentrações de ácido fórmico em éter etílico na recuperação de A) ácidos cíclicos ( $Z = -2$ ) e B) ácidos acíclicos ( $Z = 0$ ) com a fase estacionária Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nas Figuras 24 e 25 estão apresentados graficamente os resultados obtidos utilizando a nova solução do eluente e a mistura de padrões na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para ácidos cíclicos e  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ácidos acíclicos para três fases estacionárias testadas. Observa-se na Figura 25 que os ácidos carboxílicos ciclopentano, ciclohexano e 1-metil-ciclohexano foram recuperados entre 7-24%. A fase estacionária Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mesmo com área superficial menor ( $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que as fases comerciais, apresentou resultados similares, mostrando capacidade de troca iônica e conseqüentemente boa recuperação dos compostos ácidos.

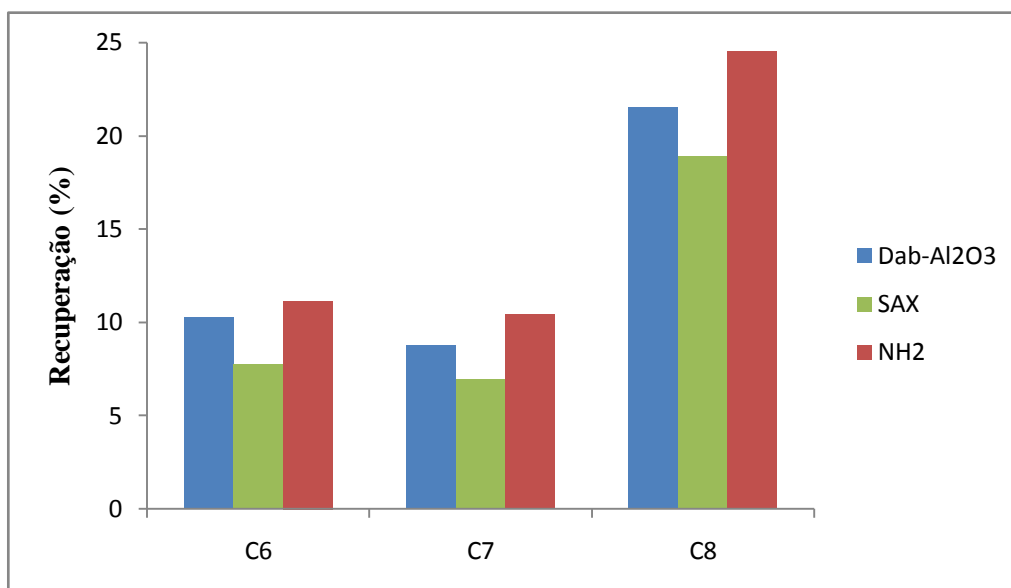


Figura 24 – Recuperação de ácidos cíclicos ( $Z = -2$ ) com diferentes fases estacionárias e eluídos com 20 mL de solução 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

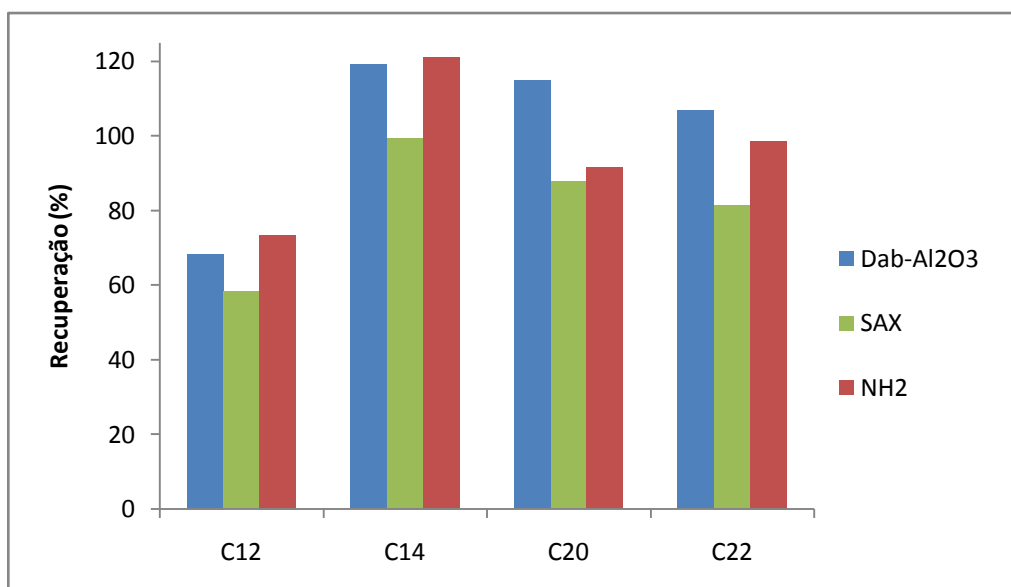


Figura 25 – Recuperação de ácidos acíclicos ( $Z = 0$ ) com diferentes fases estacionárias e eluídos com 20 mL de solução 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

Os ácidos acíclicos também apresentaram melhor recuperação (Figura 25), sendo esta recuperação entre 58-121% para C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>20</sub> e C<sub>22</sub>. A maior recuperação dos ácidos cíclicos e acíclicos utilizando 10% da solução de ácido fórmico em éter etílico ocorre, pois a maior

concentração do ácido fórmico no eluente, eleva o número de trocadores aniônicos na solução, facilitando a troca iônica dos compostos ácidos adsorvidos nas fases estacionárias. Além disso, verifica-se na Figura 26 que a fase estacionária SAX não se destacou frente as outras fases como havia ocorrido quando os compostos ácidos foram eluídos com solução de 5% de ácido fórmico em éter etílico. Isso também se deve ao fato do maior número de trocadores aniônicos na solução, pois com maior concentração de ácido no eluente até os compostos que poderiam estar fortemente adsorvidos na fase NH<sub>2</sub>, Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conseguiram ser eluídos, mostrando que neste caso a estrutura química da fase estacionária não influenciou de forma expressiva. Cabe ressaltar que os resultados da recuperação obtidos pela fase Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual foi sintetizada neste trabalho em parceria com o grupo de Sólidos e Superfície do Instituto de Química da UFRGS, foram equivalentes aos valores apresentados pelas fases comerciais.

Na Tabela 7 estão descritos a média dos valores (em percentual) e o desvio padrão da recuperação dos compostos ácidos (cíclicos e acíclicos) nas três fases estacionárias avaliadas.

Tabela 7 – Percentual de recuperação dos compostos ácidos cíclicos (Z = -2) e acíclicos (Z = 0) com diferentes fases estacionárias e eluídos com 20 mL da solução 10% de ácido fórmico em éter etílico.

<b>Compostos Ácidos</b>	<b>Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>NH<sub>2</sub> (%)</b>	<b>SAX (%)</b>
C <sub>6</sub> (Z = -2)	10,2±3,0	11,2±3,3	7,8±1,7
C <sub>7</sub> (Z = -2)	8,8±0,8	10,4±2,6	6,9±1,0
C <sub>8</sub> (Z = -2)	21,5±1,4	24,5±2,2	18,9±1,8
C <sub>12</sub> (Z = 0)	68,3±5,7	73,3±10,7	58,3±8,8
C <sub>14</sub> (Z = 0)	119,1±6,7	121,2±23,0	99,4±17,4
C <sub>20</sub> (Z = 0)	114,9±19,1	91,5±21,8	87,8±19,0
C <sub>22</sub> (Z = 0)	106,8±12,9	98,6± —	81,5±24,5

Segundo MELO *et al.* (2005), resultados de recuperação e coeficiente de variação encontrados na extração em fase sólida (SPE) podem atingir valores de 140 e 19%, respectivamente, por se tratar de uma metodologia analítica. A reprodutibilidade de

recuperação encontrado em nosso trabalho foi de 0,8-24,5% dependendo da concentração inicial (1-10 mg L<sup>-1</sup>), sendo que os maiores desvios padrões foram encontrados na recuperação de ácidos acíclicos, os quais tiveram concentração inicial de 1 mg L<sup>-1</sup>. Essa baixa concentração inicial faz com que pequenas perdas que possam ter ocorrido durante o processo de extração e análise afetem de maneira expressiva o resultado, aumentando o desvio padrão. Com o intuito de minimizar o desvio padrão encontrado nos resultados anteriores, realizaram-se novos experimentos com concentração inicial 10 mg L<sup>-1</sup> para todos ácidos utilizados na mistura padrão.

As Figuras 26 e 27 apresentam os resultados obtidos através da eluição de 10 mL da mistura padrão de ácidos (10 mg L<sup>-1</sup>) pela sílica pura, pelas fases estacionárias anteriormente avaliadas e uma nova fase (*SiPy*), a qual foi sintetizada pelo Grupo de Sólidos e Superfície do Instituto de Química da UFRGS.

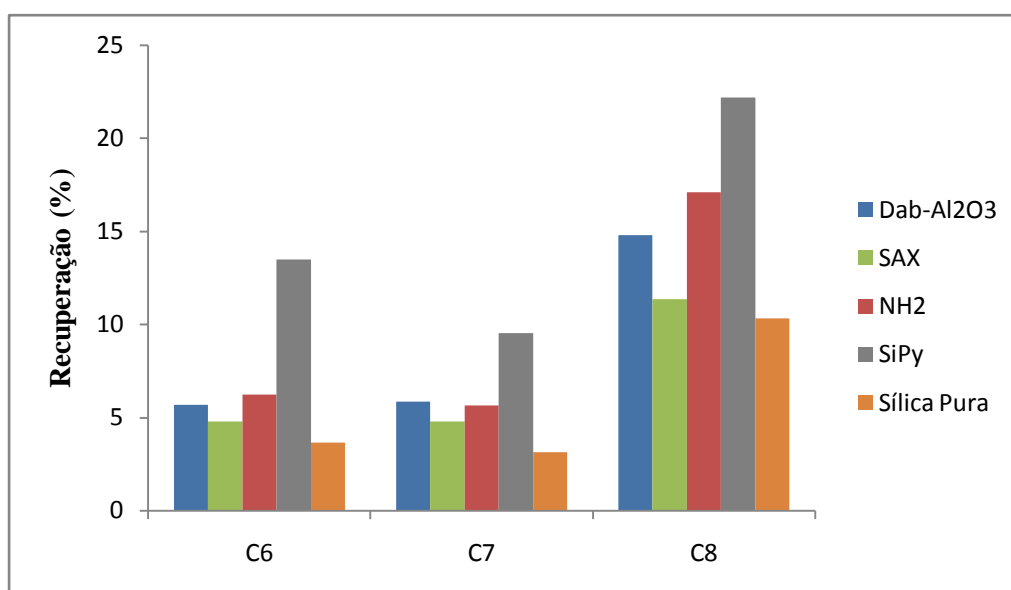


Figura 26 – Recuperação de ácidos cíclicos ( $Z = -2$ ) na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, eluídos com 20 mL de solução 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

Na Figura 26 verifica-se que não houve grandes diferenças na recuperação dos ácidos cíclicos comparando com os dados da Figura 24 mesmo aumentando a concentração dos ácidos acíclicos na solução padrão. Cabe salientar, o bom resultado de recuperação de ácidos cíclicos obtido pela fase *SiPy*, mostrando que a capacidade de recuperação de ácidos de menor

cadeia e conseqüentemente de maior polaridade, é maior que a das demais fases testadas. Além disso, o grande desafio a ser vencido por muitos analíticos é referente a recuperação de ácidos naftênicos cíclicos, pois apresentam forte adsorção nas fases estacionárias, conseqüentemente, dificuldades de eluição e contudo, ineficiência na caracterização e identificação deste compostos através de metodologias analíticas. Na Figura 27 são apresentadas as recuperações dos ácidos acíclicos eluídos com solução de 10% de ácido em éter etílico.

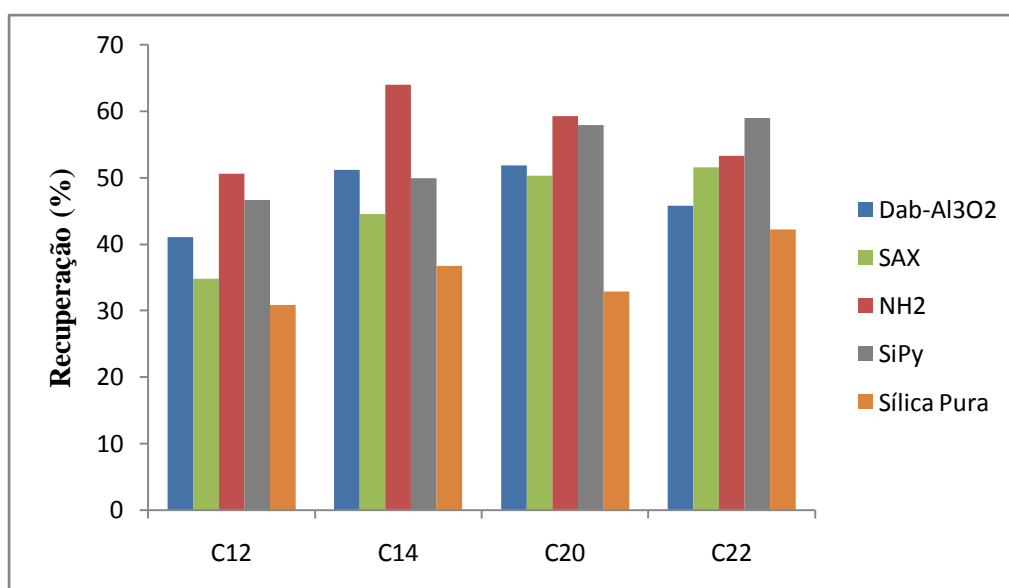


Figura 27 – Recuperação de ácidos acíclicos ( $Z = 0$ ) na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , eluídos com 20 mL de solução 10% de ácido fórmico em éter etílico (v/v).

Observa-se na Figura 27 que as quatro fases testadas (SAX, NH<sub>2</sub>, Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiPy) apresentaram desempenho semelhante na recuperação de ácidos acíclicos, porém houve uma menor recuperação destes compostos quando foram percolados por estas fases na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Isso pode ser explicado, pois com maior concentração de compostos ácidos na mistura padrão, a quantidade de íons na solução aumenta, e conseqüentemente, ocorre uma maior competição destes íons pelos sítios ativos da fase estacionária, havendo muitas vezes saturação destes sítios e desta forma a adsorção de alguns ácido não acontece, impedindo a troca iônica no sistema.

Com relação a sílica pura, constata-se que a mesma apresentou resultados inferiores aos

obtidos pelas fases estacionárias de troca iônica, pois a adsorção do ácido, neste caso, ocorre nas hidroxilas livres da sílica, ou seja, pelo fenômeno de adsorção dos grupos polares dos compostos ácidos adsorvidos fortemente nas hidroxilas. Esta característica é apontada na literatura quando se refere ao fracionamento em coluna aberta, segundo BORGUND *et al.* (2007) existem grandes dificuldades de dessorção de compostos polares adsorvidos na sílica.

A Tabela 8 apresenta a média dos valores (em percentual) referentes às Figuras 26 e 27 e o desvio padrão da recuperação dos compostos ácidos (cíclicos e acíclicos), os quais foram eluídos na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> para cada uma das quatro fases estacionárias testadas.

Tabela 8 – Percentual de recuperação dos compostos ácidos cíclicos (Z = -2) e acíclicos (Z = 0) na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, eluídos com 20 mL da solução 10% de ácido fórmico em éter etílico.

<b>Compostos Ácidos</b>	<b>Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SiPy (%)</b>	<b>NH<sub>2</sub> (%)</b>	<b>SAX (%)</b>
C <sub>6</sub> (Z = -2)	5,7±1,7	13,5±2,2	6,2±1,9	4,7±1,5
C <sub>7</sub> (Z = -2)	5,9±2,4	9,5±1,1	5,6±1,7	4,8±1,6
C <sub>8</sub> (Z = -2)	14,8±3,4	22,2±2,5	17,1±4,5	11,3±2,8
C <sub>12</sub> (Z = 0)	41,0±4,6	46,6±4,6	50,6±3,7	34,7±5,4
C <sub>14</sub> (Z = 0)	51,2±7,3	49,9±5,3	63,9±6,1	44,5±4,5
C <sub>20</sub> (Z = 0)	51,8±7,2	57,8±5,2	59,2±5,3	50,3±1,8
C <sub>22</sub> (Z = 0)	45,7±7,5	58,9±6,7	53,3±5,2	51,5±0,08

Analisando a Tabela 8 verifica-se que a reprodutibilidade de recuperação dos compostos ácidos acíclicos foi melhor que a encontrada quando a concentração da mistura padrão era de 1 mg L<sup>-1</sup> para os ácidos acíclicos (Tabela 7), ou seja, quando a concentração dos ácidos acíclicos na mistura aumentou de 1 mg L<sup>-1</sup> para 10 mg L<sup>-1</sup> o desvio padrão diminuiu, confirmando que quando se trabalha com concentrações muito baixas qualquer perda durante o processo de SPE e de análise, pode fazer com que o erro experimental seja elevado.

No trabalho de JONES *et al.* (2001), a extração dos compostos ácidos do petróleo foi realizada utilizando a SPE. A fase estacionária usada foi a SAX na quantidade de 10 g. Os

compostos ácidos nas concentrações de 50 e 75 mg L<sup>-1</sup> foram eluídos com 55 mL de solução 2% de ácido fórmico em metil-terc-butil-éter. Os resultados quantitativos obtidos através da análise por GC/MS indicaram a recuperação de 98 ± 10,2% para C<sub>14</sub> e 81 ± 12,2% para C<sub>22</sub>. Neste trabalho a recuperação destes compostos foi de 99,4% ± 17,4% para C<sub>14</sub> e 81,5 ± 24,5% para C<sub>22</sub> quando a concentração inicial da mistura padrão foi 1 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 7). Com concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> a recuperação foi de 44,5±4,5% para C<sub>14</sub> e 51,5±0,08% para C<sub>22</sub> (Tabela 8). Cabe ressaltar, que neste trabalho a quantidade de fase estacionária de troca aniônica (SAX) utilizada na SPE foi 0,5 g, ou seja, apenas 5% da quantidade utilizada por JONES *et al.* (2001). Portanto, o número de sítios disponíveis para ocorrer a troca iônica era muito menor em relação ao trabalho dos autores anteriormente citados, por isso conclui-se que a metodologia de recuperação de compostos ácidos desenvolvida neste trabalho mostrou-se satisfatória e poderá ser aplicada na extração de compostos ácidos presentes no petróleo.

Para uma melhor avaliação de cada fase estacionária testada e sua capacidade de recuperar compostos ácidos em relação ao número de sítios ativos disponíveis, dividiu-se o percentual de recuperação, apresentado na Tabela 8, pela área específica das fases estacionárias testadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual de recuperação dos compostos ácidos cíclicos (Z = -2) e acíclicos (Z = 0) por área de fase estacionária.

<b>Compostos Ácidos</b>	<b>Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% (m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>)</b>	<b>SiPy (% (m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>)</b>	<b>NH<sub>2</sub> (% (m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>)</b>	<b>SAX (% (m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>)</b>
C <sub>6</sub> (Z = -2)	2,7x10 <sup>-2</sup>	7,2x10 <sup>-2</sup>	1,3x10 <sup>-2</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>
C <sub>7</sub> (Z = -2)	2,8x10 <sup>-2</sup>	5,1x10 <sup>-2</sup>	1,2x10 <sup>-2</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>
C <sub>8</sub> (Z = -2)	7,1x10 <sup>-2</sup>	1,2x10 <sup>-1</sup>	3,7x10 <sup>-2</sup>	2,3x10 <sup>-2</sup>
C <sub>12</sub> (Z = 0)	1,9x10 <sup>-1</sup>	2,5x10 <sup>-1</sup>	1,1x10 <sup>-1</sup>	7,2x10 <sup>-2</sup>
C <sub>14</sub> (Z = 0)	2,4x10 <sup>-1</sup>	2,7x10 <sup>-1</sup>	1,4x10 <sup>-1</sup>	9,2x10 <sup>-2</sup>
C <sub>20</sub> (Z = 0)	2,5x10 <sup>-1</sup>	3,1x10 <sup>-1</sup>	1,3x10 <sup>-1</sup>	1,0x10 <sup>-1</sup>
C <sub>22</sub> (Z = 0)	2,2x10 <sup>-1</sup>	3,1x10 <sup>-1</sup>	1,2x10 <sup>-1</sup>	1,1x10 <sup>-1</sup>

Sabendo que a área específica das fases comerciais NH<sub>2</sub> e SAX, são 461 e 484 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e

as fases sintetizadas Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e *SiPy* são 208 e 187 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente e analisando os resultados da Tabela 9, verifica-se que o percentual de recuperação por área de fase estacionária é maior para as fases sintetizadas, principalmente para a fase *SiPy* do que para as fases comerciais, mostrando que a utilização das fases sintetizadas na SPE para recuperação de compostos ácidos do petróleo, surge como uma alternativa atrativa frente as demais fases já testadas para este fim. Evidenciando que a recuperação observada neste caso não foi proporcional a área e sim teve influência direta do grupo funcional nas fases adsorventes.

### **5.3 Extração dos compostos ácidos do petróleo**

A extração dos compostos ácidos presentes no petróleo foi realizada através da extração em fase sólida (SPE), utilizando como amostra a fração das resinas (F6), proveniente do pré-fracionamento do petróleo, descrito na seção 4.4. A extração dos compostos ácidos foi realizada com a F6 pura e com a F6 fortificada com padrões, para que o efeito da matriz pudesse ser avaliado. As fases de troca aniônica utilizadas nestes experimentos foram, SAX comercial e Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e *SiPy* sintetizadas.

Os cromatogramas obtidos da análise por GC/MS das amostras F6 e F6 fortificada com padrões ácidos e extraídas com 20 mL de ácido fórmico 10% em éter etílico utilizando cartucho de SPE contendo SAX como fase estacionária estão apresentados na Figura 28.



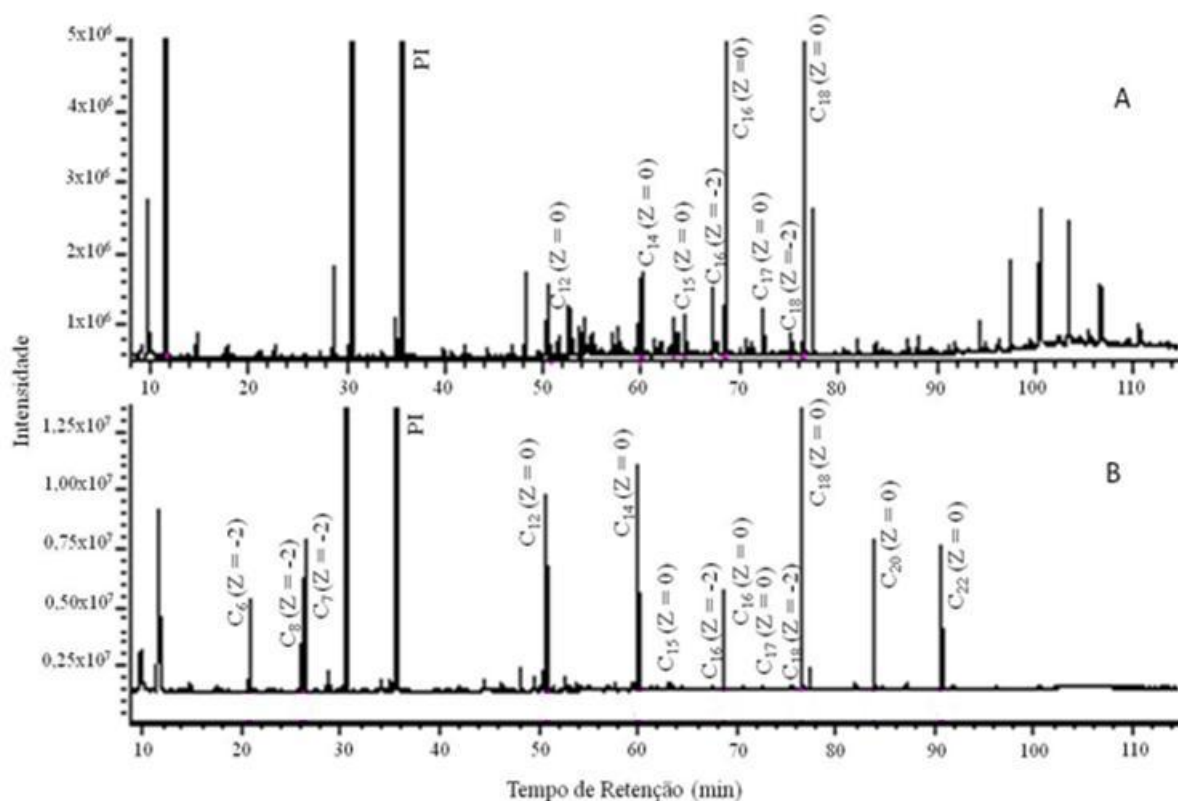


Figura 28 – Cromatogramas obtidos por GC/MS das amostras de petróleo A) F6 e B) F6 fortificada com solução de padrões ácidos, eluídas com 20 mL de solução de ácido fórmico 10% em éter etílico através da fase estacionária SAX.

Analisando a Figura 28A verifica-se que eluindo a amostra F6 com 20 mL de ácido fórmico em éter etílico (10:90 v/v) através da fase estacionária SAX foi possível extrair seis ácidos acíclicos, C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>, e dois ácidos monocíclicos, C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>. A Figura 28B mostra que além dos ácidos extraídos da amostra F6 pura, todos os padrões de ácidos adicionados nesta amostra foram identificados, indicando que a troca iônica entre a fase estacionária e a amostra de petróleo ocorre de forma efetiva.

A Figura 29 apresenta os cromatogramas obtidos por GC/MS das amostras F6 e F6 fortificada com a mistura de padrões ácidos oriundas da SPE com a fase estacionária Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

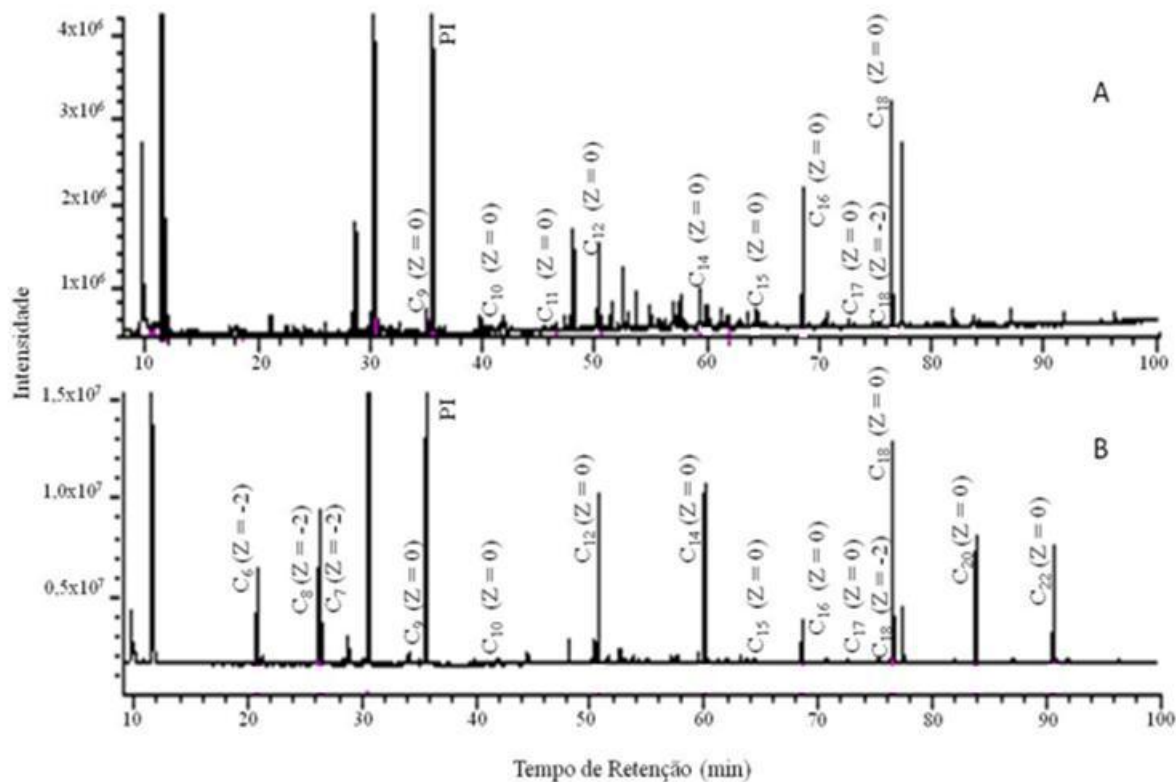


Figura 29 – Cromatogramas obtidos por GC/MS das amostras de petróleo A) F6 e B) F6 fortificada com solução de padrões ácidos, eluídas com 20 mL de solução de ácido fórmico 10% em éter etílico através da fase estacionária Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 29A observa-se que quando a amostra é eluída através da fase estacionária Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem-se uma maior extração dos ácidos acíclicos comparando com a fase estacionária SAX, ou seja, na eluição dos compostos ácidos com 20 mL de ácido fórmico em éter etílico (10:90 v/v), utilizando Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fase estacionária, extraíam-se nove ácidos acíclicos ( $\text{C}_9$  à  $\text{C}_{18}$ ) e apenas um ácido monocíclico ( $\text{C}_{18}$ ). Também se verifica, que quando utilizada a fase Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ácidos de menor cadeia carbônica como o  $\text{C}_9$  e  $\text{C}_{10}$  conseguiram ser extraídos. Com relação, a Figura 29B, nota-se que os padrões ácidos adicionados na amostra foram identificados, como ocorrido com a fase comercial SAX, mostrando que a fase sintetizada neste trabalho apresenta resultados tão bons quanto a fase comercial.

Os cromatogramas obtidos por GC/MS dos extratos ácidos das amostras F6 e F6 fortificada com mistura padrão, eluídos através da fase estacionária *SiPy*, estão apresentados na Figura 30.

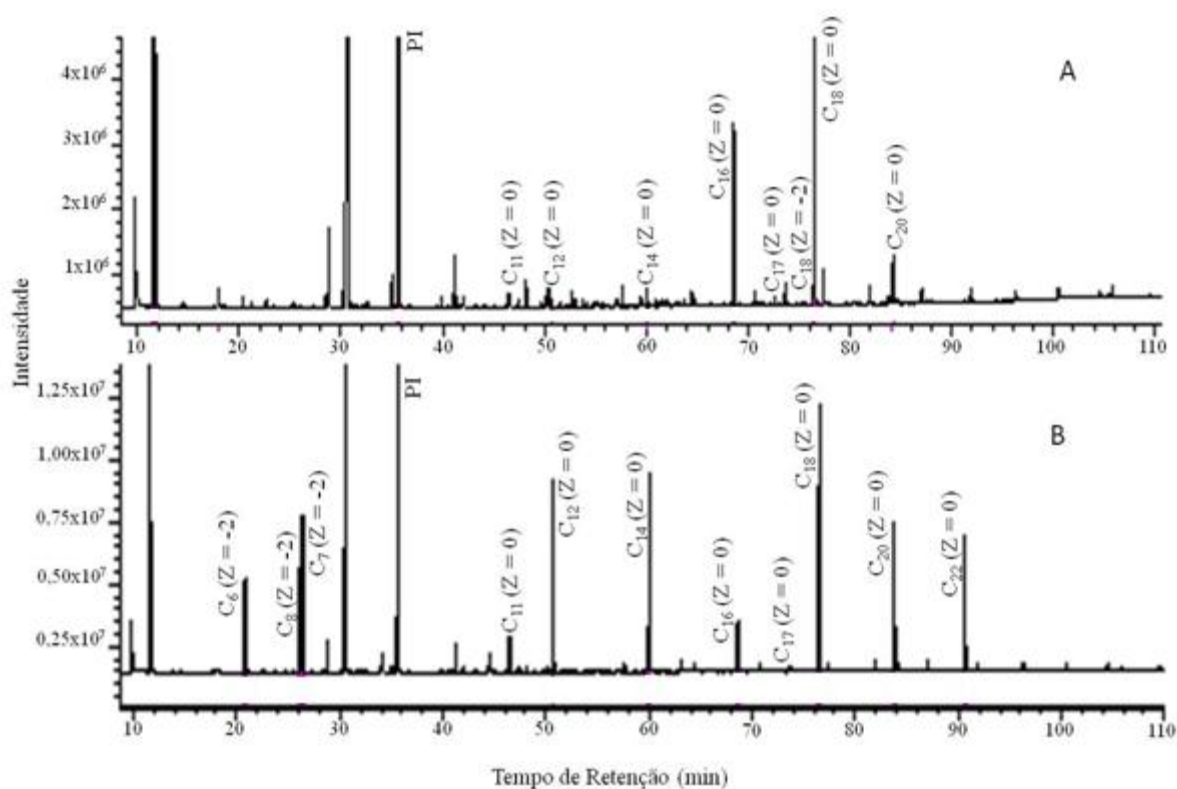


Figura 30 – Cromatogramas obtidos por GC/MS das amostras de petróleo A) F6 e B) F6 fortificada com solução de padrões ácidos, eluídas com 20 mL de solução de ácido fórmico 10% em éter etílico através da fase estacionária *SiPy*.

A extração de compostos ácidos utilizando como fase estacionária *SiPy* foi similar as duas fases anteriormente testadas. Com a fase *SiPy* foi possível extrair da amostra de petróleo sete ácidos acíclicos (C<sub>11</sub> à C<sub>18</sub> com exceção do C<sub>15</sub>) e um ácido monocíclico (C<sub>18</sub>), como mostra a Figura 30A. Na Figura 30B observa-se que todos os padrões ácidos adicionados na amostra foram recuperados, indicando que da mesma maneira que as demais fases testadas para amostra real, o mecanismo de troca iônica ocorre de forma efetiva, validando a utilização desta fase sintetizada, na extração de compostos ácidos do petróleo.

Conforme descrito na seção 4.5, após a eluição dos compostos ácidos presentes na amostra de petróleo com 20 mL de ácido fórmico 10% em éter etílico, pelos cartuchos de SPE contendo as três fases distintas, foi percolado 10 mL de metanol com o intuito de extrair compostos polares que ainda poderiam estar adsorvidos nas fases estacionárias. Analisou-se o extrato metanólico eluído através de cada fase estacionária testada, e verificou-se que quando os extratos metanólicos relativos à amostra F6, foram percolados pela fase SAX, Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e

*SiPy*, detectou-se a presença de compostos polares na fase SAX e *SiPy*, sendo estes compostos ácidos acíclicos, C<sub>16</sub> e C<sub>16</sub> à C<sub>20</sub>, respectivamente. Nos extratos metanólicos da amostra F6 fortificada com a mistura de padrões ácidos, também foram identificados compostos polares nos extratos percolados pelas fases SAX e *SiPy*, da mesma maneira que na amostra F6 pura. Somente ácidos acíclicos foram identificados, C<sub>16</sub> no extrato metanólico percolado pela fase SAX e C<sub>11</sub> e C<sub>16</sub> no extrato referente à fase *SiPy*.

A Tabela 10 apresenta o percentual de recuperação dos padrões ácidos adicionados na fração F6 do petróleo utilizada na SPE empregando as três fases estacionárias anteriormente citadas. Para cálculo da recuperação dos padrões ácidos adicionados na fração F6 de petróleo, a área dos picos correspondentes a cada ácido presente na fração F6 pura foi subtraída da área dos picos dos padrões ácidos adicionados. Desta forma, os valores apresentados na Tabela 10 são referentes somente a recuperação dos padrões ácidos adicionados.

Tabela 10 – Percentual de recuperação dos compostos ácidos cíclicos (Z = -2) e acíclicos (Z = 0) adicionados na fração F6 do petróleo B1.

<b>Compostos Ácidos</b>	<b>Dab-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b><i>SiPy</i> (%)</b>	<b>SAX (%)</b>
C <sub>6</sub> (Z = -2)	26,9	24,8	24,9
C <sub>7</sub> (Z = -2)	28,3	30,7	29,7
C <sub>8</sub> (Z = -2)	51,1	48,4	46,8
C <sub>12</sub> (Z = 0)	53,3	55,1	55,7
C <sub>14</sub> (Z = 0)	57,7	57,8	60,8
C <sub>20</sub> (Z = 0)	75,2	79,0	80,3
C <sub>22</sub> (Z = 0)	72,9	83,4	86,9

Analisando a Tabela 10 verifica-se que a recuperação dos padrões ácidos adicionados na matriz de petróleo apresentou resultados melhores dos que obtidos na SPE com a mistura padrões ácidos (Tabela 8), mostrando que o efeito da matriz foi favorável na recuperação dos mesmos. Ou seja, os compostos que constituem a fração F6, sendo eles hidrocarbonetos saturados e aromáticos e compostos nitrogenados, não competem com os sítios ativos da fase estacionária, desta forma eles não influenciaram de forma negativa na recuperação dos compostos ácidos presentes nesta fração de petróleo.

## 6 CONCLUSÃO

Após análise dos resultados obtidos pode-se estabelecer as seguintes conclusões:

A recuperação dos compostos ácidos através da eluição com 20 mL da solução de ácido fórmico 5% em éter etílico, não apresentou resultados satisfatórios. No entanto quando o eluente com 10 % de ácido fórmico em éter etílico foi percolado na amostra apresentou maior percentual de recuperação de compostos ácidos, comparando com a eluição com 5% de ácido fórmico em éter etílico, nas mesmas condições.

A recuperação dos ácidos acíclicos foi superior as dos ácidos cíclicos, em todas as condições utilizadas na SPE.

As fases estacionárias sintetizadas (Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$  e *SiPy*) mostraram-se tão eficientes na recuperação dos compostos ácidos, quanto as fases comerciais (SAX e  $\text{NH}_2$ ).

A fase estacionária *SiPy* apresentou valores de recuperação de compostos ácidos cíclicos melhores que as demais fases testadas, sendo este o grande desafio a ser vencido.

A fase estacionária que mostrou maior recuperação de compostos ácidos na matriz de petróleo foi a Dab- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com relação a fase *SiPy* e a SAX.

As três fases estacionárias testadas na extração de compostos ácidos presentes na matriz de petróleo apresentaram resultados satisfatórios.

## 7 SUGESTÕES

A partir dos resultados adquiridos e das conclusões feitas durante este trabalho são sugeridos alguns estudos para o prosseguimento desta pesquisa:

- Executar as sínteses das fases estacionárias via micro-ondas;
- Testar como eluente uma solução de ácido fórmico 15% em éter etílico;
- Avaliar a metodologia desenvolvida em petróleos de maior complexidade;
- Analisar os extratos ácidos obtidos das amostras de petróleo através da SPE, por GCxGC/MS para avaliar melhor a competição dos sítios ativos.

## 8 REFERÊNCIAS

ABHILASH, P.C.; JAMIL, S.; SINGH, N. Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices. *Journal of Chromatography A*, 1176, p. 43-47, 2007.

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química orgânica**. 2 ed, Rio de Janeiro, Guanabara, 1978.

ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Fast solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry procedure for oil fingerprinting application to the prestige oil spill. *Journal of Chromatography A*, 1025, p. 133-138, 2004.

ANAIA, G.C. Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: Avaliação crítica de adsorventes. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2008.

ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfície de polímeros. *Química Nova*, 22, p. 246-253, 1999.

ARENAS, L.T.; DIAS, S.L.P.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V.; LUCHO, A.M.S.; GUSHIKEN, Y. Structure and property studies of hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichloride. *Journal of colloids and interface science*, 297, p. 244-250, 2006.

ARENAS, L.T.; GAY, D.S.F.; MORO, C.C.; DIAS, S.L.P.; AZAMBUJA, D.S.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V.; GUSHIKEM, Y. Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, p. 273-283, 2008.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, p. 373-380, 1951.

BEENS, J.; BRINKMAN, U.A.T. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. *Trends in Analytic Chemistry*, 19(4), p. 260-275, 2000.

BENVENUTTI E.V. **Antimônio (V) Disperso na Superfície de Sílica Gel. Síntese, Caracterização e Propriedades.** Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 1992.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química. Nova*, 32(7), p. 1926-1933, 2009.

BORGUND, A.E.; ERSTAD, K.; BARTH, T. Normal phase high performance liquid chromatography for fractionation of organic acid mixtures extracted from crude oils. *Journal of Chromatography A*, 1149, p. 189-196, 2007.

BORGUND, A.E.; ERSTAD, K.; BARTH, T. Fractionation of Crude Oil Acids by HPLC and Characterization of Their Properties and Effects on Gas Hydrate Surfaces. *Energy & Fuels*, 21, p. 2816-2826, 2007.

BRUNAUER S.; EMMETT P.H.; TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, p. 309-319, 1938.

CAMPO, R.; BARROW, M.P.; SHEPHERD, A.G.; SALISBURY, M.; DERRICK, P.J. Characterization of naphthenic acid singly charged noncovalent dimers and their dependence on the accumulation time within a hexapole in fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 23, p. 5544–5549, 2009.

CAMPOS, M.C.V. **Estudos dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo Marlin.** Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

CAMPOS, M.C.V.; OLIVEIRA, E.C.; FILHO, P.J.S.; PIATNICKI, C.M.S.; CARAMÃO, E.B. Analysis of tert-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic



acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. *Journal of Chromatography A*, 1105, p. 95-105, 2006.

CESTARI, A.R. **Síntese e caracterização de sílica mercapto e mercapto oxidado – quimissorção de cátions divalentes e aminas primárias.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1992.

CHEN, H.; LIANG, Y.; WANG, M.L.; LV, P.L.; XUAN, Y.H. Reverse ATRP of ethyl acrylate with ionic liquids as reaction medium. *Chem. Eng. J.*, 147, p. 297-301, 2009.

CHOU, F.M.; WANG, W.T.; WEI, G.T. Using subcritical/supercritical fluid chromatography to separate acidic, basic, and neutral compounds over an ionic liquid-functionalized stationary phase. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 3594-3599, 2009.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental.** Rio de Janeiro, Interciência Ltda, 2000.

CLEMENTE, J.S.; FEDORAK, P.M. Evaluation of the analyses of *tert*-butyldimethylsilyl derivatives of naphthenic acids by gas chromatography – electron impact mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1047, p. 117-128, 2004.

CLEMENTE, J.S.; FEDORAK, P.M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, 60, p. 585–600, 2005.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos.** 5 ed, Campinas, Editora da Unicamp, 1993.

COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R.; BENVENUTTI, E.V.; JORNADA, J.A.H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 220, p. 195 -201, 1997.

DONG, J.; LIU, Y.; LIANG, Z.; WANG, W. Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, p. 61-65, 2010.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOSCHIERA, J.L.; PIZZOLATO, T.M.; BENVENUTTI E.V. FTIR Thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel. *Journal Brazilian Chemical Society*, 12 (2), p. 159-164, 2001.

GELLER, A.M. **Preparação de sílica organofuncionalizada à base de zircônia e estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas organoclorados**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2003.

GRYGLEWICZ, G.; RUTKOWSKI, P.; YPERMAN, J. Characterization of sulfur compounds in supercritical coal extracts by gas chromatography-mass spectrometry. *Fuel Processing Technology*, 77, p. 167-172, 2002.

HOLLOWENKO, F.M.; MACKINNON, M.D.; FEDORAK, P.M. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry. *Water Research*, 36, p. 2843–2855, 2002.

ISLAS-FLORES, C.A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum. *Energy & Fuels*, 19, p. 2080-2088, 2005.

ISLAS-FLORES, C.A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography. *Fuel*, 85, p. 1842-1850, 2006.

JONES, D.M.; WATSON, J.S.; MEREDITH, W.; CHEN, M.; BENNETT, B. Determination of Naphthenic Acids in Crude Oils Using Nonaqueous Ion Exchange Solid-Phase Extraction. *Anal. Chem.*, 73 (3), p. 703-707, 2001.

KAROUT, A.; PIERRE, A.C. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, p. 2900-2909, 2007.

LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida (SPE)**, v.4, São Carlos, Rima, 2004.

LIANG, P.; PENG, L. Ionic liquid-modified silica as sorbent for preconcentration of cadmium prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry in water samples. *Talanta*, 81, p. 673-677, 2010.

LIANG, X.Z.; GONG, G.Z.; WU, H.H.; YANG, J.G. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst. *Fuel*, 88, p. 613-616, 2009.

LIU, S.J.; ZHOU, F.; XIAO, X.H.; ZHAO, L.; LIU, X.; JIANG, S.X. Surface confined ionic liquid—a new stationary phase for the separation of ephedrine in high-performance liquid chromatography. *Chinese Chemical Letters*, 15(9), p. 1060-1062, 2004.

MANIAR, P.D.; NAVROTSKY, A.; RABINOVICH, E.M.; YING J.Y.; BENZIGER, J.B. Energetics and structure of sol-gel silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124, p. 101-111, 1990.

MELLO, A.P.; DUARTE, F.A.; NUNES, M.A.G.; ALENCAR, M.S.; MOREIRA, E.M.; KORN, M.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M. Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, p. 732-736, 2009.

MELO, L.F.C.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH<sub>2</sub> and C<sub>18</sub> solid-phase extraction materials. *Journal of Chromatography A*, 1073, p. 75-81, 2005.

METER, D.S.V.; Oliver, N.J.; CARLE, A.B.; DEHM, S.; RIDGWAY, T.H.; STALCUP, A.M. Characterization of surface-confined ionic liquid stationary phases: impact of cation and anion identity on retention. *Anal Bioanal Chem*, 393, p. 283–294, 2009.

MORAES, M.S.A., GRUBER, L.D.A., MACHADO, M.E., GELLER, A.M., BORTOLUZZI, J.H., GOMES, A.O., GUIMARÃES, R.C.L., ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B. Análise de

Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro utilizando SPE e Cromatografia Gasosa (mono e bidimensional). 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, 2009.

NASCIMENTO, L.R.; REBOUÇAS, L.M.; KOIKE, L.; REIS, F.A.M.; SOLDAN, A.L.; CERQUEIRA, J.R.; MARSAIOLI, A.J. Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, 30, p. 1175-1191, 1999.

NIELSEN, K.E.; DITTMER, J.; MALMENDAL, A.; NIELSEN, N.C. Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Energy & Fuels*, 22, p. 4070–4076, 2008.

PASQUINI, C.; BUENO, A.F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, p. 1927-1934, 2007.

PASSOS, C.G. **Síntese, caracterização e propriedades adsorventes da sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

PÉRES, V.F.; SAFF, J.; MELECCHI, M.I.S.; ABAD, F.C.; JACQUES, R.A.; MARTINEZ, M.M.; OLIVEIRA, E.C.; CARAMÃO, E.B. Comparison of soxhlet, ultrasound-assisted and pressurized liquid extraction of terpenes, fatty acids and vitamin E from *Piper gaudichaudianum* Kunth. *Journal of Chromatography A*, 1105, p. 115-118, 2006.

PURCELL, J.M.; JUYAL, P.; KIM, D.G.; RODGERS, R.P.; HENDRICKSON, C.L.; MARSHALL, A.G. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 21, p. 2869-2874, 2007.

QIAO, K.; HAGIWARA, H.; YOKOYAMA, C. Acidic ionic liquid modified sílica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, p. 65-69, 2006.

QIU, H.; JIANG, Q.; LIU, X.; JIANG, S. Comparison of anion-exchange and hydrophobic interactions between two new silica-based long-chain alkylimidazolium stationary phases for LC. *Chromatographia*, 68, p. 167-171, 2008.

QIU, H.; JIANG, S.; LIU, X.; ZHAO, L. Novel imidazolium stationary phase for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1116, p. 46–50, 2006.

REUSSER, D.E.; FIELD, J.A. Determination of benzylsuccinic acid in gasoline-contaminated groundwater by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 953, p. 215-225, 2002.

RIO, L.F.D.; HADWIN, A.K.M.; PINTO, L.J.; MACKINNON, M.D.; MOORE, M.M. Degradation of naphthenic acids by sediment micro-organisms. *Journal of Applied Microbiology*, 101, p. 1049–1061, 2006.

ROGERS, V.V.; LIBER, K.; MACKINNON, M.D. Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. *Chemosphere*, 48, p. 519–527, 2002.

RUDZINSKI, W.E.; AMINABHAVI, T.M. A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid. *Energy & Fuels*, 14, p. 464-475, 2000.

SAAB, J.; MOKBEL, I.; RAZZOUK, A.C.; AINOUS, N.; ZYDOWICZ, N.; JOSE, J. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. *Energy & Fuels*, 19, p. 525-531, 2005.

SHEPHERD, A.G.; MISPELAAR, V.V.; NOWLIN, J.; GENUIT, W.; GRUTTERS, M. Analysis of naphthenic acids and derivatization agents using two-dimensional gas chromatography and mass spectrometry: impact on flow assurance predictions. *Energy & Fuels*, 24 (4), p. 2300-2311, 2010.

SHI, F.; ZHANG, Q.; LI, D.; DENG, Y. Silica-gel-confined ionic liquids: a new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis. *Chemistry a European Journal*, 11, p. 5279-5288, 2005.

SHI, L.J.; SHEN, B.X.; WANG, G.Q. Removal of naphthenic acids from beijiang crude oil by forming ionic liquids. *Energy & Fuels*, 22, p. 4177–4181, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed, Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed, Porto Alegre, Bookmam, 2002.

ST. JOHN, W.P.; RUGHANI, J.; GREEN, S.A.; MCGINNIS, G.D. Analysis and characterization of naphthenic acids by gas chromatography – electron impact mass spectrometry of tert.- butyldimethylsilyl derivatives. *Journal of Chromatography A*, 807, p. 241-251, 1998.

STRACHAN, M.G.; JOHNS, R.B.; An integrated separation scheme for coal-derived liquids using ion-exchange and adsorption chromatography. *Analytical Chemistry*, 58, p. 312-319, 1986.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do refino de petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, 2005.

TAVLARIDES, L.L.; LEE, J.S.; GOMEZ-SALAZAR, S. New materials in solvent extraction. In: AGUILAR, M.; CORTINA, J.L. (eds) **Solvent extraction e liquid membranes fundamentals and applications in new materials**. Chap. 7, Boca Raton, CRC Press, 2008.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. A. D.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2004.

TIAN, M.; YAN, H.; ROW, K.H. Solid-phase extraction of tanshinones from *Salvia Miltiorrhiza* Bunge using ionic liquid-modified silica sorbents. *Journal of Chromatography B*, 877, p. 738-742, 2009.

VILKHU, K.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATES, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9, p. 161-169, 2008.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6 ed, Rio de Janeiro, LTC, 2008.

WANG, J.Q.; YUE, X.D.; CAI, F.; HE, L.N. Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions. *Catalysis Communications*, 8, p. 167-172, 2007.

WU, X.; JING, H.; ZHENG, Y.; YAO, Z.; KE, W. Erosion–corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256, p. 133–144, 2004.

XIAN-YING, S.; JUN-FA, W. Selective oxidation of sulfide catalyzed by peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica with aqueous hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280, p. 142-147, 2008.

YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*, 84, p. 97-104, 2005.

ZILIO, E.L.; SANTOS, M.F.P.; CAMACHO, C.F.B. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros. *Boletim Técnico Petrobras*, 46, p. 247-255, 2003.