
UNIVERSIDADE TIRADENTES - UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO BRASILEIRO DA REGIÃO DO PRÉ-SAL POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA: ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Autora: Juciara dos Santos Nascimento

Orientadores: Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.
Elton Franceschi, D. Sc.
Lisiane dos Santos Freitas, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL
MARÇO DE 2012

FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO BRASILEIRO DA REGIÃO DO PRÉ-SAL POR
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA: ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DA FRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

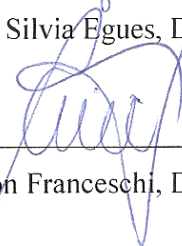
Juciara dos Santos Nascimento

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



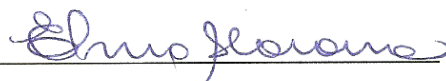
Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.



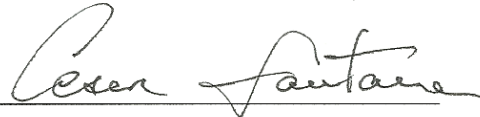
Elton Franceschi, D. Sc.



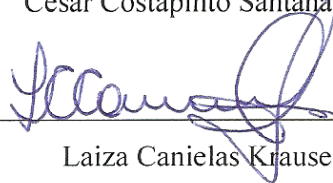
Lisiane dos Santos Freitas, D. Sc.



Elina Bastos Caramão, D. Sc.



Cesar Costapinto Santana, D. Sc.



Laiza Canielas Krause, D. Sc.

N244f Nascimento, Juciara dos Santos
Fracionamento de petróleo brasileiro da região do pré-sal por cromatografia líquida preparativa : isolamento e caracterização da fração de ácidos naftênicos. / Juciara dos Santos Nascimento; Orientadores: Silvia Maria da Silva Egues, Elton Franceschi, Lisiane dos Santos Freitas. – Aracaju, 2012.

93p. : il

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). – Universidade Tiradentes, 2012.

1. Cromatografia. 2. Ácidos naftênicos. 3. Petróleo. I. Egues, Silvia Maria da Silva. (orient.). II. Franceschi, Elton. (orient.). III. Freitas, Lisiane dos Santos. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 665.6

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e às pessoas mais próximas que fizeram parte, dia a dia da realização do mesmo: a meus pais Jucilene e José e a meu esposo Franklin.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me manter sempre firme e determinada frente aos obstáculos, me rodear de familiares e amigos e me fazer enxergar o lado bom em todas as situações.

Aos professores Lisiane, Silvia, Elton e Dariva pela confiança, inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos, valiosa formação científica, amizade, incentivo, conceitos que me levaram à execução e conclusão desta dissertação.

Aos professores do mestrado pelo embasamento teórico dado nas disciplinas.

Aos colegas do mestrado que tornaram a caminhada mais agradável em dias intermináveis de estudos com Fenômenos de Transporte, lembrando dos finais de semana incansáveis na casa de Josiane, mas foi tudo de bom. À Juliana de Conto, Driele, Kelvis, Flávio e Ana Luiza pelo convívio agradável, pela amizade, simpatia e acima de tudo pela grande contribuição em todo esse trabalho.

Aos colegas e amigos do NUESC, Anderson, Cesar, Juliana Carneiro, Marcela Meneses, Leila, Lucas Freitas e Gustavo pelo convívio agradável.

Ao meu esposo, Franklin, pela paciência, apoio e estímulo de sempre, tão necessários ao andamento do mestrado. Aos meus pais Jucilene e José, que souberam com paciência compreender os momentos de ausência em função do tempo dedicado ao mestrado.

Aos meus irmãos pelo incentivo e apoio, especialmente a minha irmã Jacqueline, que por muitas vezes vibrou com a minha vitória. A toda minha família pelo apoio e torcida

A todos os meus amigos sinceros em especial a Sidney, Aline Maria e Simone Freitas pelo incentivo e apoio. A todos que direta e indiretamente participaram desta etapa da minha vida.

À Universidade Tiradentes (UNIT) por fornecer suporte institucional e instalações para o trabalho experimental.

À Capes, Cnpq e Fapitec pelo apoio financeiro. Ao programa PROCAD, que possibilitou a minha ida a Porto Alegre para realizar estudos na UFRGS.

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.

FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

Juciara dos Santos Nascimento

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que representam de 50 a 90% de sua composição total e compostos polares, em menor concentração com heteroátomos (N, O e S) presentes em sua estrutura. Existem vários métodos de separação destes compostos, como o SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos), entre outras. A cromatografia líquida preparativa sob pressão (CLP) surge como técnica alternativa frente às tecnologias convencionais. A CLP em relação aos outros métodos de separação convencional exibe uma maior reprodutibilidade, possibilidade de acompanhamento do efluente em linha quando acoplado a um detector, menor tempo de separação e conseqüentemente, menor custo no processo em comparação com a cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA). Por se tratar de um sistema automatizado os resultados geram maior confiabilidade. Tendo em vista as vantagens da técnica o objetivo deste trabalho foi fracionar um petróleo do pré-sal em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos por CLP e isolar a fração de ácidos por SPE (extração em fase sólida). Para estudo foi construído um sistema de laboratório com pressão constante (1500 psi) e investigados os efeitos das variáveis de processo como quantidade de amostra e solvente, vazão, tamanho da coluna e gradiente de solvente. Inicialmente foi realizado um planejamento experimental com dez experimentos utilizando sílica como fase estacionária e seis experimentos utilizando a fase de sílica funcionalizada com cianopropil. Os solventes utilizados foram hexano (saturados), benzeno/hexano (v/v) (aromáticos), benzeno/acetona/diclorometano (3:4:3) (resinas) e metanol para os asfaltenos. Os melhores resultados encontrados no fracionamento CLP utilizando sílica como fase estacionária foram obtidos com 1,7 g de fase estacionária, 100 mg da amostra, vazão de 0,5 mL.min⁻¹, coluna de 30 cm e 15 mL de cada eluente, enquanto para a fase de sílica funcionalizada com cianopropil as melhores condições foram obtidas com 2 g de fase estacionária, 60 mg da amostra, vazão

de 0,5 mL. min⁻¹, coluna de 30 cm e 15 mL de cada eluente. A fração de resinas foi re-fracionada em cartuchos de SPE (fase NH₂) para concentrar os compostos ácidos presentes no petróleo, os quais foram analisados por GC/MS. Os resultados apresentam percentuais semelhantes a ficha técnica fornecida pela a PETROBRAS e um rendimento próximo a 100 % para a massa de petróleo fracionada, utilizando ambas fases as estacionárias. A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) apresentou bons resultados para a caracterização dos ácidos naftênicos permitindo a identificação de vários ácidos lineares (Z=0) e cíclicos (Z=-2, Z=-4 e Z=-6) na amostra estudada.

Palavras chaves: cromatografia, petróleo, SARA, caracterização, ácidos naftênicos

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).

FRANCTIONATION OF BRAZILIAN CRUDE OIL FROM PRE-SAL REGION BY
PREPARATIVE LIQUID CHROMATOGRAPHY: ISOLATION AND
CHARACTERIZATION OF FRANCTION OF NAPHTHENIC ACIDS

Juciara dos Santos Nascimento

Crude oil is a complex mixture of hydrocarbons representing 50-90 % of its total composition, and with heteroatoms (N, O and S) present in its structure, at lower concentrations. Several methods for separation of these compounds, such as SARA (saturated, aromatic, resins and asphaltenes), PONA (paraffins, olefins, aromatic and naphthenic), PIONA (paraffins, isoparaffins, olefins, aromatic and naphthenic), PNA (paraffin, naphthenic and aromatic), among others, are described in the literature. The preparative liquid chromatography at high pressure (PLC) appears as an alternative technique to conventional methodologies. The PLC, in relation to other conventional separation methods, displays a better reproducibility, possibility of on-line monitoring of the effluent, when coupled detector, lower separation time and consequently, lower cost in the process, if compared to open column chromatography at atmospheric pressure (CCA). Since this is an automated system to generate more reliable results. Considering the technical advantages of this technique, the objective of this study was to fractionate one sample of the pre-salt-Brazilian-crude-oil in saturated, aromatics, resins and asphaltenes by PCL and isolate the acids fraction by SPE (solid phase extraction). For developing this study, it was constructed a laboratory system, working at constant pressure (1500 psi) and investigated the effects of process variables as the amount sample and solvent, flow, size of the column and gradient solvent. Initially an experimental design was conducted with ten experiments using silica as stationary phase and six experiments using silica modified with cyanopropyl phase. The solvent used were hexane (saturated), benzene/hexane (v/v) (aromatics), benzene/acetone/dicloromethane (3:4:3) (resins) and methanol asphaltenes. The best results using silica PLC fractionation were obtained with 1,7 g of phase, 100 mg of the sample flow rate $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, column with 30 cm and 15 mL of each eluent, while for of silica modified with cyanopropyl phase optimum conditions were obtained with 1,7 g of stationary phase, 60 mg of the sample, flow rate of 0,5

mL.min⁻¹, column with 30 cm and 15 mL of each eluent. The fraction of resins was re-fractionated on SPE cartridges (phase NH₂) to concentrate the acidic compounds present in the oil, which was analyzed by GC/MS. The results showed similar percentages if compared with the characterization provided by PETROBRAS, and a yield close to 100 % for the mass of oil fractionated, using both stationary phase. The technique of gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) showed good results for naphthenic acids, allowing an identification of some linear (Z=0) and cyclic acids (Z=-2, Z=-4 and Z=-6) in the sample.

Keywords: chromatography, crude oil, SARA, naphthenic acids

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Objetivo Geral	22
1.2 Objetivo Específico	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Petróleo	24
2.2 Compostos Polares	25
2. 2.1 Compostos Oxigenados	26
2. 2.1.1 Ácidos Naftênicos e Problemas na Indústria do Petróleo	27
2.3 Técnicas de Fracionamento de Petróleo	28
2.3.1 Principais Adsorventes Utilizados no Fracionamento	28
2.3.2 Cromatografia em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica	30
2.3.3 Cromatografia Líquida Preparativa sob Altas Pressões	31
2.4 Extração de Compostos Ácidos por Fases Estacionária de Troca Iônica	33
2.5 Análise de Ácidos Naftênicos	34
3 EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiais e Métodos	37
3.1.1 Amostra e Reagentes	37
3.1.2 Preparo dos Adsorventes	38
3.2 Métodos de Fracionamento da Amostra	39
3.2.1 Cromatografia em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica (CCA)	40
3.2.2 Fracionamento em Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão (CLP)	42
3.2.2.1 Procedimento Experimental	43
3.2.2.2 Fracionamento em Coluna de Sílica por Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão (CLP)	45
3.2.2.3 Fracionamento em Coluna de Sílica Funcionalizada com Cianopropil por Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão	46
3.3 Clean-up da Fração dos Ácidos Naftênicos	46
3.4 Derivatização	47
3.5 Análise por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS)	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 Fracionamento dos Maltenos em Coluna de Sílica	51
4.1.1 Fracionamento em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica	51

4.1.2 Fracionamento em CLP – Sílica	53
4.1.2.1 <i>Efeito da Razão Amostra/Adsorvente</i>	54
4.1.2.2 <i>Efeito da Concentração de Benzeno sobre a Fração de Aromáticos</i>	55
4.1.2.3 <i>Efeito do Volume de Benzeno/Hexano sobre a Fração de Aromáticos</i>	56
4.1.2.4 <i>Efeito da Variação da Vazão do Eluente</i>	58
4.1.2.5 <i>Efeito do Tamanho da Coluna</i>	58
4.2 Fracionamento em Coluna de Sílica Funcionalizada com Cianopropil por CLP	59
4.2.1 Efeito da Razão Amostra/Adsorvente	61
4.2.2 Efeito do Volume do Eluente	62
4.2.3 Efeito da Variação da Vazão	63
4.2.4 Efeito do Comprimento da Coluna	63
4.3 Considerações Finais Sobre o Fracionamento em Coluna Líquida Preparativa sob Alta Pressão	64
4.4 <i>Clean-up</i> dos Compostos Ácidos e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS)	65
4.4.1 Cromatografia em Coluna Aberta (CCA) Utilizando Sílica como Adsorvente	66
4.4.2 Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão Utilizando Sílica como Adsorvente (CLP – Sílica)	69
4.4.3 Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão Utilizando Sílica Funcionalizada com Cianopropil como Adsorvente (CLP – Cianopropil)	76
4.5 Considerações Finais Sobre Análise de Ácidos em Cromatografia Líquida Preparativa	78
5 CONCLUSÕES	80
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7 REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Estrutura representativa dos Ácidos Naftênicos, onde <i>R</i> é uma cadeia alquil. (Adaptado de CLEMENTE e FEDORAK, 2005).	27
Figura 2: Estrutura química da fase A) Sílica B) Sílica Funcionalizada com Cianopropil (Catálogo da Phenomenex 10/11)	30
Figura 3: Sistema a vácuo para empacotamento da coluna de fracionamento	39
Figura 4: Esquema geral para o procedimento de fracionamento de petróleo em CA e CLP com os seus respectivos solventes para a eluição das frações (B/H: benzeno/hexano e B/A/DCM: benzeno/acetona/diclorometano).	40
Figura 5: Esquema geral para o procedimento de fracionamento de petróleo com cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica e seus respectivos solventes para a eluição das frações (B/H: benzeno/hexano e B/A/DCM: benzeno/acetona/diclorometano).	42
Figura 6: Esquema do diagrama esquemático do aparato experimental: (a) recipiente do solvente; (b) bomba de deslocamento positivo; (c) válvula de uma entrada e duas saídas; (d) proveta; (e) coluna de fracionamento; (f) válvula reguladora de pressão e (g) Becker.	43
Figura 7: Esquema de fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil-ciclohexanóico.	48
Figura 8: Resultados para a amostra de petróleo fracionada em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e compostos polares (CP) ,em diferentes condições de fracionamento por CLP utilizando sílica como fase estacionária, com as condições experimentais da Tabela 4 .	53
Figura 9: Influência da relação da razão massa de amostra/adsorvente (sílica) na recuperação de Saturados (S), Aromáticos (A) e Resinas (R). Em coluna de 30 cm, vazão de 0,5 mL. min ⁻¹ , razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v) e quantidade do solvente para cada fração de 15 mL.	55
Figura 10: Influência do efeito da concentração de benzeno para eluição dos compostos aromáticos utilizando adsorvente (sílica) na recuperação de Saturados (S), Aromáticos (A) e Resinas (R). Em coluna de 30 cm, razão amostra/adsorvente $\approx 3 \times 10^{-2}$, vazão de 0,5 mL. min ⁻¹ e quantidade do solvente para cada fração de 15 mL.	56
Figura 11: Influência do volume da solução na razão de 0,1 (v/v) para a eluição na separação de compostos aromáticos. Coluna de 30 cm, razão amostra/adsorvente $\approx 3,0 \times 10^{-2}$ m/m e vazão de 0,5 mL.min ⁻¹ .	57
Figura 12: Resultados para a amostra de petróleo fracionada em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (As) ,em diferentes condições de fracionamento por CLP utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária, com as condições experimentais da Tabela 4 .	60

Figura 13: Influência da relação da razão massa de amostra/adsorvente (sílica funcionalizada com cianopropil) na recuperação de Saturados (S), Aromáticos (A) e Resinas (R). Razões utilizadas: Exp. 1 (3,94 m/m) e Exp. 2 (3,19 m/m). Escala amostra/adsorvente 10^{-2} .	62
Figura 14: Efeito do comprimento da coluna no fracionamento de petróleo, utilizando cianopropil como fase estacionária. Com razão de amostra/adsorvente $\approx 3 \times 10^{-2}$ (m/m), fluxo de 0,5 mL.min ⁻¹ , razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v) e volume de solvente para cada fração de 15mL.	64
Figura 15: Resultados finais do fracionamento em CLP, utilizando sílica funcionalizada com cianopropil e sílica com comparação com a ficha técnica da amostra.	65
Figura 16: Cromatograma geral com varredura de todos os íons referentes a Z=0 até Z=-6, obtidos por GC/MS da fração ácida proveniente do experimento com 5 g de sílica gel (Condição A) em coluna aberta.	67
Figura 17: Distribuição de ácidos carboxílicos no fracionamento de coluna aberta nas condições A (5 g de sílica) e B (10 g de sílica).	68
Figura 18: Distribuição de compostos ácidos de cada experimento, utilizando sílica como fase estacionária. <i>Condições experimentais da Tabela 4.</i>	71
Figura 19: Distribuição de compostos ácidos naftênicos no processo de CLP para cada experimento, utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária. <i>Condições experimentais da Tabela 5.</i>	76

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Propriedades da amostra utilizada no fracionamento.	37
Tabela 2: Solventes utilizados no fracionamento de cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica com sua polaridade.	41
Tabela 3: Condições experimentais do fracionamento em coluna aberta utilizando sílica como fase estacionária.	41
Tabela 4: Condições experimentais do fracionamento utilizando sílica como fase adsorvente.	45
Tabela 5: Condições experimentais utilizadas no fracionamento com adsorvente sílica funcionalizada com cianopropil.	46
Tabela 6: Valores de m/z para ácidos naftênicos de acordo com o número de carbonos e deficiência de elétrons (Z), após derivatização com MTBDSTFA.	49
Tabela 7: Recuperação mássica de cada fração, juntamente com seus desvios padrão, utilizando sílica como adsorvente na cromatografia em coluna aberta e comparação com a ficha técnica da Petrobras.	52
Tabela 8: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento, em coluna líquida preparativa utilizando sílica como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.	58
Tabela 9: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento em coluna líquida preparativa utilizando sílica como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.	59
Tabela 10: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento em CLP utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.	63
Tabela 11: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos. Fracionamento de coluna aberta na Condição A (5 g de sílica) e Condição B (10 g de sílica).	69
Tabela 12: Distribuição percentual de acordo com a cadeia dos ácidos nos experimentos.	70
Tabela 13: Quantidade de carbono e área de cada Z para ácidos naftênicos. Fracionamento em coluna líquida preparativa utilizando sílica como adsorvente, coluna de 30 cm no Exp. 1 e Exp. 8 coluna de 50 cm. Nas condições experimentais de razão amostra/adsorvente no Exp. 1 de $3,94 \times 10^{-2}$ (m/m) e Exp. 8 de $3,35 \times 10^{-2}$ (m/m), razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v), vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e volume do para cada fração de 15 mL.	73
Tabela 14: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	73
Tabela 15: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	74
Tabela 16: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	74

Tabela 17: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	75
Tabela 18: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	75
Tabela 19: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	77
Tabela 20: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.	78

LISTA DE ABREVIACÕES

NA: Ácidos Naftênicos (do inglês naphthenic acids)

BSTFA: N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (em inglês N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide).

CCA: Cromatografia em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica.

CLP: Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão.

CFR: Cromatografia em Fase Reversa. (do inglês reverse phase chromatography).

ELL: Extração Líquido - Líquido.

FT-IR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês infrared spectroscopy Fourier transformed).

GC × GC: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente.

GC/MS: Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (do inglês gas chromatography / mass spectrometry).

GPC: Cromatografia de Permeação em Gel. (do inglês gel permeation chromatography).

GC×GC/TOFMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Espectroscopia de Massas por Tempo de Voo (do inglês Gas Chromatography × Gas Chromatography / Time of Flight Mass Spectrometry)

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High Performance Liquid Chromatography).

HPLC/MS: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com o Detector de Espectrometria de Massas (do inglês High Performance Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry).

LC/MS: Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (do inglês liquid chromatography / mass spectrometry).

MTBSTFA: N-metil-N-(*t*-butildimetilsilil)trifluoroacetamida (em inglês N-(*tert*.-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoroacetamide).

NH₂: Sílica Aminopropil.

NMR: Ressonância Magnética Nuclear (do inglês nuclear magnetic resonance).

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (em inglês saturated, aromatic, resins and asphaltenes).

SAX: Trocador Forte de Ânions (do inglês strong anion exchange).

SPE: Extração em Fase Sólida (do inglês Solid Phase Extraction).

PIONA: Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos (em inglês paraffins, isoparaffins, olefins, aromatic and naphthenic)

PNA: Parafinas, Naftênicos e Aromáticos (em inglês paraffin, naphthenic and aromatic)

PONA: Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos (em inglês paraffins, olefins, aromatic and naphthenic)

TAN: Número de Acidez Total (do inglês total acid number).

***t*-BDMS:** terc-butildimetilsilil.

UCM: Mistura complexa não Resolvida (do inglês Unresolved Complex Mixture).

GLOSSÁRIO

Asfaltenos: compostos presentes no petróleo que constituem uma fração de moléculas orgânicas quimicamente e fisicamente heterogênea descrita pela união de vários anéis aromáticos fundidos com ou sem presença de heteroátomos. São solúveis em hidrocarbonetos aromáticos leves e insolúveis em parafinas com baixo peso molecular, tal como o heptano, e apresentam maior aromaticidade que as resinas e possuem heteroátomos na sua estrutura (JADA e SALOU, 2002).

Resinas: compostos do petróleo com grande peso molecular que variam de 500 a 2000 g.mol⁻¹ e presença de compostos polares na sua estrutura heterocíclicos, tais como ácidos, bases, fenóis, heteroátomos (O, N, S, Ni, Va, etc.). Devido à distribuição de sua massa molar e sua polaridade, as resinas são miscíveis em frações leves de petróleo (e.g. gasolina e éter de petróleo) (SCHORLING *et al.*, 1999).

Clean-up: este termo muito empregado na cromatografia para definir a “limpeza” realizada na amostra e separação dos compostos de interesse dos demais compostos interferentes (CALVACANTE *et al.*, 2008).

Maltenos: composto de alto peso molecular, constituídos de 80 - 95% de carbono e hidrogênio, já o enxofre, oxigênio e metais normalmente são encontrados na estrutura, sendo este solúvel em heptano e pode ser dividido em subgrupos como: compostos saturados, aromáticos e resinas (GONZÁLES e MIDDEA, 1987; MORALES, 2004).

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O petróleo possui entre seus constituintes majoritários, hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos ou aromáticos e em menor proporção compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, sendo assim uma mistura complexa de difícil identificação. A quantidade de carbono compreende de 83 a 87 % e hidrogênio de 11 a 14 %, enquanto que compostos com enxofre (0,06 a 8 %), nitrogênio (0,11 a 1,7 %), oxigênio (0,1 a 2 %) e metais (0,3 %) não ultrapassam 12 % do total dos constituintes de formação do petróleo (THOMAS *et al.*, 2004).

Contudo processamento, refino e transporte do petróleo sofrem com os constituintes minoritários indesejáveis, pequenas concentrações causam grandes prejuízos à indústria petrolífera. A crescente busca por qualidade, produtividade e eficiência dos processos de refino do petróleo têm exigido o uso de técnicas e estratégias para o monitoramento e a otimização desses constituintes na indústria de petróleo.

A descoberta e exploração de petróleo na camada pré-sal, com óleos cada vez mais complexos e a um alto custo de produção, torna necessária a busca de novas metodologias de fracionamento e caracterização para identificação de compostos específicos destas misturas complexas. Na literatura, as técnicas mais conhecidas para a separação de amostras de petróleo, carvão e betume compreendem os métodos de separação PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos), PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) (RIAZI, 2005; AHMAD *et al.*, 2011). Estas separações são realizadas utilizando técnicas de cromatografia líquida em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA), cromatografia líquida preparativa sob altas pressões (CLP), cromatografia com fluido supercrítico (SFC do inglês Supercritical Fluid Chromatography), extração líquido-líquido (ELL) e outros (ROGERS *et al.*, 2002; ISLAS-FLORES *et al.*, 2005).

A CLP surge como técnica alternativa frente às tecnologias convencionais, como a cromatografia líquida em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA) e extração líquido-líquido (ELL), utilizadas para a separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). As técnicas convencionais possuem desvantagens como maior tempo de preparo da amostra e uso de grandes quantidades de solventes e adsorventes (geralmente sílica e alumina).

A escolha de um método de fracionamento adequado é imprescindível para uma boa separação. Embora a CLP apresente parciais co-eluição das frações, a técnica apresenta

vantagens como uma maior reprodutibilidade, menor tempo de fracionamento, controle de vazão e de pressão e possibilidade de monitoramento dos compostos que podem ser avaliados através do uso de detectores acoplados após a coluna. Quando o objetivo é a análise de uma determinada classe de compostos ácidos ou básicos presentes no petróleo, a técnica de CLP, embora muito eficiente, necessita de etapas posteriores para a purificação das frações eluídas. Estas etapas, geralmente, incluem o uso das resinas de troca iônica.

A análise de ácidos naftênicos presentes no petróleo é importante na indústria do petróleo devido aos problemas tecnológicos e ambientais associados a estes compostos durante a extração, transporte e processo de refino, como a corrosão, estabilidade de emulsões e a potencial toxicidade a micro-organismos e ao meio ambiente. Estes compostos são quimicamente estáveis e não voláteis, agindo como surfactantes de emulsões água-óleo, intensificando estes efeitos.

Resinas de troca aniônica são utilizadas para a extração de compostos ácidos de petróleo. Este método foi empregado inicialmente por JONES *et al.* (2001) com resinas de amino quaternária (SAX), sendo este trabalho bastante difundido e modificado em vários outros estudos (GRUBER, 2009; DE CONTO *et al.*, 2012) servindo de base para a separação de compostos ácidos em diferentes matrizes (GRUBER, 2009).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da separação de SARA na identificação de Ácidos Naftênicos no petróleo utilizando a técnica de CLP. As variáveis do processo estudadas foram comprimento da coluna, massa de amostra e solventes em colunas de sílica e sílica funcionalizada com cianopropil. Devido à complexidade da amostra de petróleo e à baixa concentração dos ácidos naftênicos presentes na amostra realizou-se ainda o *clean-up* das frações de resinas em cartuchos de extração em fase sólida de troca iônica. A análise dos compostos ácidos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/MS).

1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia analítica para fracionamento de compostos orgânicos do petróleo e isolar a fração de ácidos naftênicos presentes em uma amostra de petróleo brasileiro da região do pré-sal.

1.2 Objetivos Específicos

- Construir e testar o aparato experimental de CLP para fracionamento de petróleo;
- Separar frações da amostra de petróleo estudada em classes de compostos orgânicos utilizando o processo CLP desenvolvido;
- Avaliar as variáveis de vazão, relação amostra/adsorvente e solventes na CLP para verificar as melhores condições de fracionamento;
- Realizar fracionamento por CCA da mesma amostra de petróleo, para fins comparativos;
- Comparar os resultados obtidos em CPL e CCA para a amostra de petróleo estudada;
- Comparar o desempenho das fases sílica e sílica funcionalizada com cianopropil para a eluição dos compostos;
- Isolar os ácidos naftênicos presentes na fração de resinas, usando SPE;
- Caracterizar os ácidos isolados por GC/MS;
- Avaliar a influência da separação de saturados, aromáticos, resinas e compostos polares para a análise de compostos ácidos presentes na fração de resinas da amostra de petróleo estudada.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos. Dentre os elementos que o constitui, o carbono compreende 83 a 87 %, enquanto o hidrogênio 11 a 14 % da formação total do petróleo, porém outros elementos de menor concentração como sulfurados (0,06 à 8 %), nitrogenados (0,11 a 1,7 %), oxigenados (0,1 a 2 %) e organometálicos (0,3 %) também estão presentes em até 12 % da sua constituição (THOMAS *et al.*, 2004).

A origem do petróleo é dada a partir da matéria orgânica marinha depositada junto aos sedimentos, originada basicamente de microorganismos e algas que formam o fitoplâncton. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição de compostos sedimentares de baixa permeabilidade à ação da água circulante no seu interior (THOMAS *et al.*, 2004). Portanto, os óleos originados de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, variando bruscamente a cor, viscosidade, odor, densidade e acidez (SCHUT, 2009).

Embora semelhante ao carvão quanto à composição química (hidrocarbonetos), o petróleo possui características especiais, tais como a fluidez e a capacidade de migrar para além de sua fonte geradora e acumular-se em estruturas sedimentares. O petróleo situa-se normalmente depositado em rochas sedimentares sob condições marinhas. Sendo que no ambiente marinho a plataforma continental é a região que mais produz matéria orgânica (OLIVEIRA, 2004).

A separação dos componentes do petróleo é realizada por grupos de compostos dentro de uma faixa de destilação, chamada de fração (STRACHAN e JOHNS, 1986; OLIVEIRA, 2004). Dentre várias técnicas de fracionamento as mais conhecidas são a PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos) e SARA divididas em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, dependendo da natureza dos constituintes. A separação entre classes auxilia na compreensão dos constituintes do petróleo e reside basicamente no fracionamento de compostos em função do tipo de cadeia carbônica, presença ou ausência de insaturações e/ou heteroátomos. Hidrocarbonetos saturados, compreendem alcanos de cadeia

normal (parafínicos), ramificada (iso-parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos). Já hidrocarbonetos aromáticos apresentam ligações duplas alternadas e cicloalcano-aromáticos (nafteno aromáticos) e podem usualmente ter em sua estrutura elementos como o enxofre. Compostos aromáticos apresentam peso molecular variado, os quais podem assemelhar-se a resinas e asfaltenos quando possuem peso molecular elevado. As resinas são solúveis em solventes orgânicos como hexano e heptano, porém apresentam caráter polar por possuírem heteroátomos como o nitrogênio, oxigênio e enxofre na sua estrutura. Os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos leves, porém solúveis em tolueno (MELO, 2007).

2.2 Compostos Polares

Para uma molécula ser considerada polar, parte dela deve ter carga negativa e outra parte carga positiva, não coincidente no mesmo sítio. Moléculas com cargas de mesma magnitude e sinais opostos agem como um dipolo, onde as duas moléculas devem ser separadas no espaço (CASTRO *et al.*, 1994). Nas moléculas compostas por átomos de diferentes eletronegatividades, parte tende a ficar com cargas parciais positivas (menor eletronegatividade) e parte com cargas parciais negativas (maior eletronegatividade) (GIAROLA, 2007). Os compostos polares possuem dipolos, e apresentam em sua maioria solubilidade em solventes polares. Porém, quanto maior a cadeia orgânica destes compostos menor é a polaridade da molécula.

Compostos polares no petróleo são formados por moléculas que contém heteroátomos considerados indesejáveis na indústria, devido a problemas no processamento do óleo (MOREIRA *et al.*, 2002). Dentre estes estão os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metais e sais de ácidos orgânicos (STRACHAN e JOHNS, 1986; ROCHA *et al.*, 1998). Entre os problemas causadores estão a estabilização de emulsão, formação de gomas, obstrução de tubulações, corrosão, odores desagradáveis além de apresentar efeitos negativos nas funções dos aditivos e catalisadores (SZKLO, 2005; MALVESTI, 2009).

Os compostos nitrogenados são constituídas por grupos das alquilpiridinas, amidas, anilinas, alquil e hidroxiquinolinas, acridinas e fenantridinas apresentando em sua estrutura anéis heterocíclicos, aromáticos ou poliaromáticos, com ou sem ramificações (MOREIARA *et al.*, 2002). A fração de compostos nitrogenados presentes nos derivados de carvão é geralmente básicos como anilina, quinolina e derivados, enquanto que no petróleo, geralmente

na fração mais pesada, a maioria destes compostos encontrado no petróleo são neutros como carbazóis e alquil carbazóis (LI *et al.*, 2010).

Já os compostos sulfurados aparecem principalmente sob forma de ácido sulfúrico (H_2S), mercaptanas ($R-SH$), sulfetos ($R-S-R$), enxofre livre (S) e compostos cíclicos, sendo um dos principais causadores de corrosão, mau cheiro e efeito poluidor dos produtos de petróleo (OLIVEIRA, 2004; MOREIRA *et al.*, 2002), além de se apresentarem como biomarcadores no óleo (HEGAZI e ANDERSSON, 2007).

Embora o enxofre seja o terceiro elemento mais abundante do petróleo, a sua concentração em combustíveis fósseis não chega a 10 % (GREEN *et al.*, 1985), e caracterizada em baixa concentração em relação aos demais constituintes presentes, principalmente em frações de baixo peso molecular (DAMASTÉ *et al.*, 1999). Quando isolado por fracionamento a fração rica em sulfurados encontra-se junto aos compostos aromáticos devido à estrutura presente nas amostras de petróleo (SRIPADA e ANDERSSON, 2005).

A presença dos compostos sulfurados e ácidos naftênicos em frações de petróleo e altamente indesejável, devido à ação corrosiva em unidades de destilação que ambos apresentam outra característica dos sulfurados e a inibição de catalisadores e a poluição atmosférica promovida por gases que prejudicam ao meio ambiente gerados durante a combustão (GOMES, 2011).

2.2.1 Compostos Oxigenados

Os compostos com oxigênio podem ser originais ou também serem provenientes de reações de oxidação ocorridas durante o armazenamento e refino, dentre estes os fenóis e ácidos carboxílicos são os compostos usualmente encontrados no petróleo (PERRONE, 1965). Os ácidos naftênicos (ANs) são compostos orgânicos naturais da fração ácida do petróleo, encontrados em diferentes concentrações, dependentes do tipo de reservatório, derivados de hidrocarbonetos alquil-cicloparafínicos, da família dos ácidos carboxílicos ($-COOH$), que incluem um ou vários anéis em sua estrutura. Estudos de LOCHTE (1952) apontam que ácidos alifáticos estão em maior proporção que ácidos cíclicos e que estes podem ser encontrados com o carbono do grupo ácido ligados diretamente ao ciclo ou tendo como intermediário um ou mais grupos CH_2 . As fórmulas empíricas para os ácidos podem ser descritas por $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde n indica o número de átomos de carbono e Z o número negativo, pois se refere a deficiência do hidrogênio em cadeias cíclicas. Um composto

acíclico tem Z igual à zero, e 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 são apresentadas as estruturas típicas dos ácidos na **Figura 1** (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; BARROW *et al.*, 2009).

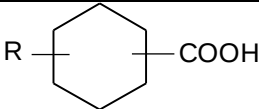
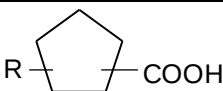
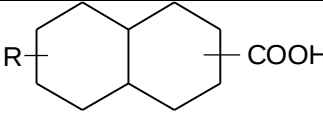
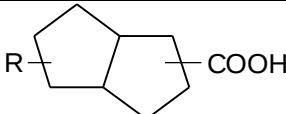
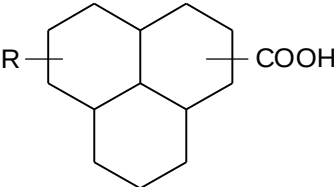
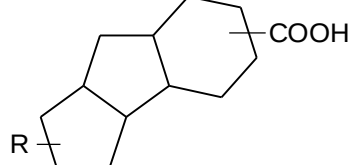
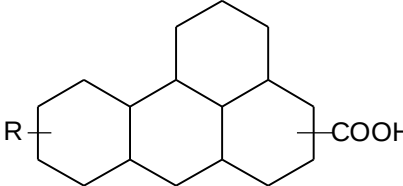
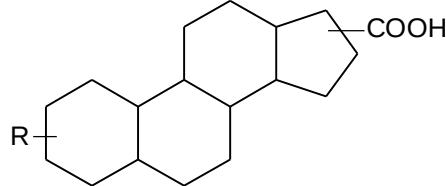
Z=0	R — COOH	
Z=-2		
Z=-4		
Z=-6		
Z=-8		

Figura 1: Estrutura representativa dos Ácidos Naftênicos, onde *R* é uma cadeia alquil. (Adaptado de CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

2.2.1.1 Ácidos Naftênicos e Problemas na Indústria do Petróleo

O petróleo bruto é geralmente muito viscoso, possuem alguns contaminantes incluindo a água, sólidos em suspensão, alguns sais solúveis em água e ácidos orgânicos. Estes últimos corroem as tubulações e equipamentos da refinaria de petróleo, levando assim a redução da qualidade do óleo e um menor valor comercial. Os ácidos carboxílicos encontrados no petróleo são geralmente chamados de naftênicos e apresentam um alto grau de reatividade química, encontram-se presentes em todos os petróleos. Devido a sua diversidade, sua composição complexa, é muito difícil prever a gravidade da corrosão em equipamentos, por encontrar-se em pequenas concentrações (JONES *et al.*, 2001; CAMPOS *et al.*, 2006).

É importante observar que os ácidos naftênicos são os principais agentes causadores de corrosão em equipamentos de refino de petróleo (WU *et al.*, 2004). Podem ser responsáveis por provocar corrosão em unidades de destilação à alta temperatura (SCHUT, 2009).

Estudiosos tinham certa dificuldade em distinguir a corrosão gerada por ácidos naftênicos ou por ácido sulfídrico. Atualmente associa-se a acidez naftênica com o número de acidez, a temperatura e o fluxo, porém estudos revelam que dependo da sua estrutura química o grau de acidez aumenta (LAREDO *et al.*, 2004). SLAVCHEVA *et al.* (1999) reportam que o grau de agressividade do ácido depende do seu peso molecular. Sabendo que o índice de acidez diminui gradualmente com o aumento do seu peso molecular, assim associa-se a sua ação corrosiva o decréscimo do número de carbonos (SCHUT, 2009).

Os ANs 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 (HAN *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de um processo de remoção e extração de ácidos naftênicos é uma necessidade significativa para a indústria do petróleo na melhoria de refinação de óleos pesados por possuírem alto teor de ácidos naftênicos. O método convencional para retirar os ácidos naftênicos é baseado em uma lavagem cáustica para neutralizar os ácidos orgânicos presentes no petróleo bruto. No entanto, este método forma uma emulsão que, uma vez constituída, é difícil desestabilizar ou remover. Além disso, os sais de ácidos naftênicos maiores permanecem no óleo após a neutralização. Uma abordagem alternativa é misturar óleo com altos níveis de ácidos naftênicos com outro óleo, que apresenta baixo nível dos mesmos, assim, diluir os ácidos naftênicos (JONES *et al.*, 2001; MARIANO, 2005).

2.3 Técnica Cromatográfica de Fracionamento de Petróleo

2.3.1 Principais Adsorventes Utilizados no Fracionamento

O fracionamento depende do fenômeno de retenção onde há atração entre adsorvente e moléculas isoladas, sendo que o analito fica imobilizado na superfície do adsorvente. A retenção depende de três fatores: o analito, o solvente de eluição e o adsorvente. O equilíbrio da adsorção e dessorção de moléculas com certos grupos funcionais de adsorventes são explicadas pelo efeito das forças de Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo-induzido ou ligações de hidrogênio, na qual compreendem tipos ligações que pode ocorrer entre os três fatores citados anteriormente (CRITTENDEN *et al.*, 1999).

A sílica gel (SiO_2) é um dos adsorvente mais comuns utilizados para a separação de misturas que contêm substâncias tanto lipofílicas quanto hidrofílicas (HOSTETTMANN *et al.*, 1986). Em amostras de petróleo, a sílica e alumina são estudadas por diferentes métodos de fracionamento (CURIALE e FROLOV, 1998; Li *et al.*, 1998; MOLINA *et al.*, 2010). Na década de 60, já se tem relatos de patentes que utilizaram a sílica para a separação de hidrocarbonetos aromáticos de hidrocarbonetos saturados em processo de leito fixo (HARRIS, 1954). A utilização desta fase é muito empregada para a cromatografia líquida, por ser mecanicamente estável às pressões necessárias para o preenchimento das colunas, habilidade para adsorver uma enorme quantidade de compostos orgânicos favorecendo as separações e comercialmente disponível em uma ampla faixa de tamanhos de partículas e poros. A presença de água na superfície dificulta a adsorção de reagentes químicos e consequentemente à imobilização dos mesmos na superfície. Comumente, a sílica gel é aplicada para a separação de compostos como aldeídos, cetona, fenóis, ácidos graxos, terpenóides e esteróides, usando o mecanismo de adsorção (FOSCHIERA, 1999; LOURENÇO, 2005).

A fase estacionária sílica gel pode ser covalentemente modificada com grupos orgânicos tais como octadecilsilano (C18), octilsilano, cianopropil, aminopropil entre outras. Quando essa mudança ocorre propicia as interações do analito com a fase estacionária, e assim oferece varias opções de combinação para a otimização na separação. A cianopropil possui média polaridade sendo ideal para aplicação por não reter irreversivelmente os compostos polares e apolares diferenciado assim sua aplicabilidade quanto ao mecanismo de retenção da sílica e da C18 (LOUGH e WAINER, 1996; BORGUND *et al.*, 2007). As fases sílica e cianopropil estão apresentadas na **Figura 2**.

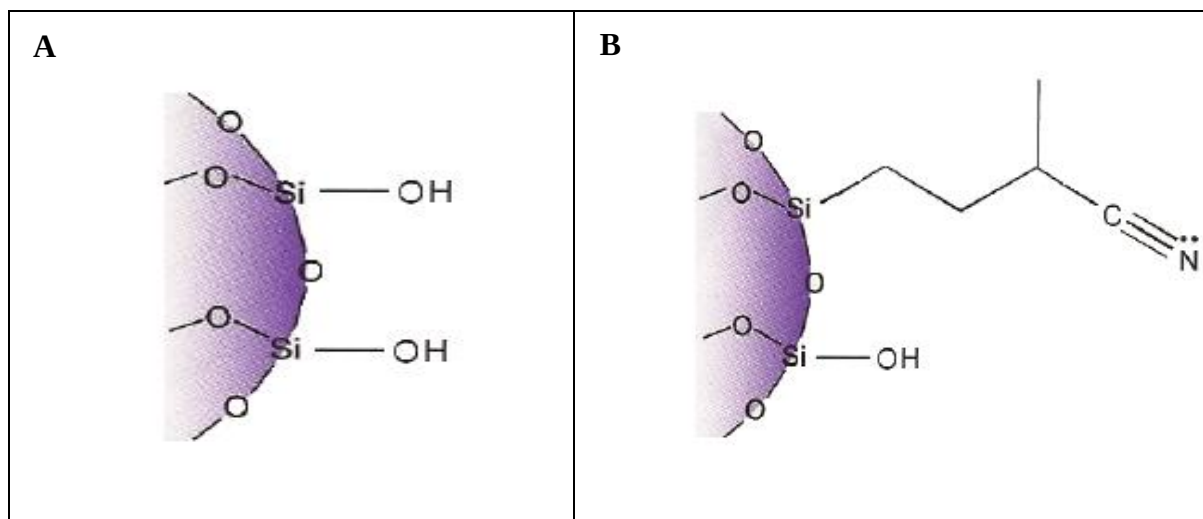


Figura 2: Estrutura química das fases: A) Sílica B) Sílica Funcionalizada com Cianopropil. (Catálogo da Phenomenex 10/11).

2.3.2 Cromatografia em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica

A cromatografia em coluna aberta é reportada para fracionamento de amostras complexas desde 1906 pelo botânico russo Mikhael Semenovich Tswett (COLLINS *et al.*, 2006). Desde então vem sendo amplamente utilizada no fracionamento de misturas como petróleo, carvão líquido, betume e outras amostras complexas (FARCASIU, 1977; WALLACE *et al.*, 1987; ISLAS-FLORES *et al.*, 2005; FUHR *et al.*, 2005).

Para o fracionamento de petróleo o método mais utilizado é o SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) em que a separação é feita por colunas de vidro contendo uma fase estacionária (sólida) e amostra (PASADAKIS *et al.*, 2001). Quando se adiciona a fase móvel, ocorre o deslocamento dos analitos lentamente através da coluna. Os compostos que possuem pouca afinidade pela fase estacionária deslocam-se rapidamente, enquanto que os que interagem mais fortemente com a fase estacionária são retidos, permitindo a separação dos mesmos. Se admitir que o adsorvente possua uma superfície polar (sílica ou alumina), grupos apolares (hidrocarbonetos) terão pouca afinidade por esta superfície e serão arrastados pela fase móvel, não ficando retidos. Grupos funcionais polares capazes de formar pontes de hidrogênio terão fortes semelhanças pela superfície e serão fortemente retidos e de acordo com afinidade da fase móvel serão eluídos (TÔRRES, 2009).

RUDZINSKI e AMINABHAVI (2000) descrevem a importância para a separação em classes de petróleo, principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Assim para a separação e identificação dos mesmos faz necessário o uso de tecnologias adequadas, onde

aborda a utilização da cromatografia líquida e a cromatografia em coluna, que são eficientes para a separação desses compostos.

RUDZINSKI *et al.* (2000) estudaram a separação de seis tipos de petróleo obtendo oito frações distintas em cada um dos petróleos estudados (aromáticos, saturados leves, médios e pesados; resinas leves, médias e pesadas; e asfaltenos). A composição química e parâmetros estruturais foram obtidos por espectros de ressonância nuclear magnética (RMN). Os resultados obtidos mostram que a maioria das amostras têm elevado teor de nitrogênio, níquel e um pouco de resinas e baixo teor de enxofre, vanádio contendo um pouco de asfaltenos.

A preparação da cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA) é uma técnica de separação muito utilizada para misturas complexas, porém a mesma técnica apresenta algumas desvantagens como gasto excessivo de solventes e maior poluição do meio ambiente (QUEIROZ *et al.*, 2001).

2.3.3 Cromatografia Líquida Preparativa sob Altas Pressões

A cromatografia líquida é muito utilizada por sua facilidade de separar, isolar, identificar e quantificar espécies químicas, como por exemplo, misturas complexas como o petróleo. É um método físico-químico de separação dos componentes, que emprega colunas recheadas com fase estacionária (sílica, alumina, terra diatomácea, celulose, cianopropil e outros) que tem como objetivo principal separar os componentes desejados da amostra utilizando um mecanismo de adsorção/dessorção entre o adsorvente e uma fase móvel (solventes), com controle de vazão e pressão (COLLINS *et al.*, 2006).

As colunas variam de diâmetro, comprimento e fase estacionária. Como as colunas são pequenas, o material empacotado deve possuir uma grande superfície e uniformidade, o que exige micro-partículas de 5 a 50 µm de diâmetro, tornando necessário técnicas especiais e para o empacotamento. (VALENTE *et al.*, 1983).

Segundo CASTRO e VAZQUEZ (2009), inúmeros métodos podem ser empregados na separação de compostos do petróleo, de acordo com seus objetivos, e a técnica de cromatografia líquida preparativa é utilizada especialmente quando a separação deve ser feita de forma rápida e reprodutiva. Os autores relatam em seu trabalho a separação dos compostos

saturados, aromáticos e resinas do petróleo mexicano, que foi previamente desasfaltado, em coluna preparativa (20 mm × 250 mm) com fase estacionária Water Spherisorb NH₂ e tamanho de partícula de 10 µm.

Já RADKE *et al.* (1984) utilizaram a cromatografia líquida semi-preparativa para a separação de compostos aromáticos, utilizando colunas de aço inoxidável de 25 ou 50 cm de comprimento, 16 mm de diâmetro interno com alumina como fase estacionária, e hexano e uma solução de diclorometano/ hexano em várias proporções como fase móvel, obtendo assim um resultado na separação de mono e di aromáticos .

A cromatografia líquida também já foi aplicada para um fracionamento rápido em amostras de mistura de carvão e petróleo em classes de compostos com a afinidade polar de acordo com o solvente selecionado utilizando três colunas de 10 cm, a primeira empacotada com sílica e as duas consecutivas com diferentes adsorventes com sílica modificada. Ambas de tubo 1/16” com diâmetro interno 0,8 mm, sendo a separação realizada de acordo com afinidade de classes de compostos com a fase (WILLSCH *et al.*, 1997).

Já no trabalho de GREEN *et al.* (1985) a técnica foi utilizada para a separação de ácidos carboxílicos em amostra de petróleo. Embora a fase estacionária também seja a sílica a coluna utilizada foi de 2,5 e 30 cm de diâmetro interno e comprimento, respectivamente. Para a eluição foi usado hexano, clorofórmio e metanol coletando três frações, duas de baixo teor de ácidos e outra com ácidos carboxílicos. Verificou-se que a utilização deste método tem potencial para ser aplicado para a separação de ácidos carboxílicos em amostras de petróleo, mas nenhuma tentativa sistemática foi feita para a caracterização geral de ácidos no mesmo.

BORGUND *et al.* (2007) também estudaram a separação dos ácidos, porém utilizaram a fase estacionária cianopropil para a adsorção, favorecendo uma rápida separação dos ácidos e solventes com uma sequência de polaridade crescente. Para a eluição dos compostos desejados, foi desenvolvido o método em escala analítica para (caracterização dos ácidos) e em escala preparativa (fornecer uma quantidade de amostra suficiente para análises adicionais). A caracterização dos ácidos foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), cromatografia de permeação em gel (GPC), cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massa (GC/MS) e cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC/MS).

ISLAS-FLORES *et al.* (2005) compararam dois métodos cromatográficos, com objetivo de separar fração de resinas. O primeiramente usou-se cromatografia em fase reversa (CFR), com sílica modificada como fase estacionária numa coluna C18 da Waters Nova-Pak com dimensão de 3,9 mm x 300 mm. Já o outro método usufruiu cromatografia líquida preparativa (HPLC) que usou uma coluna preparativa da Waters Spehrisorb com dimensões 20 mm x 250 mm, em fase estacionária composta por sílica modificada em grupos amino. As frações obtidas foram caracterizadas por cromatografia em permeação em gel espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Verificaram que o método de separação CFR tem limitações para realizar um bom fracionamento das resinas e aromáticos não polares em comparação com o método de HPLC preparativo. No entanto o processo CFR pode ser útil como método preparativo para obter quantidades maiores de frações em curto período de tempo para análise.

2.4 Extração de Compostos Ácidos do Petróleo por Fases Estacionárias de Troca-Iônica

As principais técnicas utilizadas para a remoção e identificação dos compostos desejados são, a extração líquido-líquido, extração com Soxhlet, extração com ultra-som, extração em fase sólida, cromatografia em coluna aberta e cromatografia líquida preparativa.

O trabalho realizado por JONES *et al.* (2001), fez uso da técnica de extração em fase sólida (SPE), empregando amina quaternária, um trocador aniônico forte, como fase estacionária. Neste estudo foi proposto isolamento de ácidos alifáticos e naftênicos de amostras de óleo cru através de troca iônica. De acordo com os autores o método utilizado possui alto poder de separação utilizando baixo volume de solvente e mostrou-se efetivo para óleos leves e pesados, fornecendo suficientes quantidades das frações de ácidos para posterior análise em GC e GC/MS as quais são capazes de fornecer informações sobre a origem desses ácidos nos óleos. Este método foi adaptado por YOUNG *et al.* (2007) em outros trabalhos para análise de ácidos em água e peixe contaminado.

LAREDO *et al.* (2004) repetem a extração realizada por FAN (1991) e utilizam a Amberlite A-26 para a separação de ácidos dos demais compostos presentes na fração de resinas presentes no petróleo e no resíduo de gás óleo de uma refinaria mexicana.

Já CAMPOS *et al.* (2006) realizam vários métodos em sequência para a remoção de compostos ácidos como a extração líquido-líquido seguida de extração em fase sólida com

uma resina de troca iônica (Amberlyst A-27) e dessorção por ultrassom para isolar a fração ácida do gás óleo pesado da amostra de petróleo. Na análise realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) os resultados mostraram a presença de ácidos alifáticos e ácidos naftênicos que continham até quatro anéis saturados na estrutura molecular.

Porém o trabalho de DE CONTO (2012) realizou a extração dos ácidos empregando a extração em fase sólida (SPE), com diferentes tipos de fases estacionárias comerciais de troca iônica como a SAX e NH₂, e comparou com duas novas fases estacionárias: alumina funcionalizada com cloreto e um material híbrido (piridiniopropilsilica). A caracterização dos compostos ácidos foi realizada por GC/MS e verificou-se que a fase estacionária sintetizadas apresentou melhor recuperação em relação às fases comerciais.

2.5 Análise de Ácidos Naftênicos

O número de acidez total (TAN) é a técnica mais empregada na indústria do petróleo para a análise de acidez do petróleo. O número de acidez é constantemente relacionado com a quantidade de ácidos naftênicos presentes no óleo bruto. Porém outros métodos como FT-IR, RMN, HPLC/MS e GC/MS são empregados para a análise destes compostos (RUDZINSKI e AMINABHAVI, 2000; ISLAS-FLORES *et al.*, 2005; DE CONTO, 2011).

A identificação da estrutura dos ácidos está relacionada diretamente com a acidez apresentada nas refinarias. Além disso, a composição do petróleo e o número de isômeros presentes de ácidos naftênicos dificultam a caracterização analítica destes compostos. Um bom método de fracionamento faz-se necessário para eliminar a grande interferência dos outros compostos dos presentes na mistura complexa.

Além disso, para a análise de ácidos naftênicos por cromatografia gasosa faz-se necessário a derivatização da amostra, para melhor resolução. Estudos comparam o uso de derivatizantes como BF₃ em metanol, N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e N-metil- N-(*t*-butildimetilsilil) trifluoroacetamida (MTBSTFA) (JOHN *et al.* 1998). Dentre estes o ultimo é o mais indicado para análise de ácidos por apresentar íons característicos de massa molecular estável. (YOUNG *et al.*, 2010)

CLEMENTE e FEDORAK (2004) avaliaram a evolução do método de derivatização para a análise por GC/MS e a sua eficiência, utilizando misturas de seis padrões de ácidos

naftênicos, analisando assim o efeito de isótopos e a fragmentação de íons. Também em seu trabalho avaliaram as análises desses padrões derivatizados por tert-butildimetilsilil para caracterizar o tipo de ácido individual e uma mistura dos mesmos, através de cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (GC/MS), verificaram que a utilização do derivatizante para a caracterização das estruturas dos compostos é eficaz.

EXPERIMENTAL

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Amostra e Reagentes

A amostra de petróleo utilizada neste trabalho foi fornecida pela Petrobras, oriunda da camada do pré-sal. As características estão descritas na **Tabela 1** apresentam o método bastante empregado na indústria de petróleo chamado de SARA. Essa caracterização foi realizada nos laboratórios do CENPS (RJ). A primeira etapa do método SARA é a desasfaltação do petróleo, onde se remove os asfaltenos e parte das resinas. O petróleo desasfaltado é levado à cromatografia com fluido supercrítico para realizar a análise dos saturados e aromáticos, tendo CS₂, de acordo com a norma ASTM D 5186.

Posteriormente, a parte da amostra que contém as resinas e os asfaltenos passa por uma evaporação para remover os compostos saturados e aromáticos ainda presente nesta fração. Após a evaporação, o material é analisado por cromatografia em camada fina e ionização em chama. Os percentuais de asfaltenos e resinas são corrigidos para os valores originais do petróleo.

Antes de realizar o fracionamento da amostra é necessária a retirada da água remanescente e os asfaltenos, para não desativar a sílica e não obstruir os poros da coluna, respectivamente.

Para a remoção da umidade da amostra, a mesma foi colocada em estufa a 120°C por 8 horas. Posteriormente foi desasfaltada utilizando n-heptano (Vetec, pureza de 99,5%) aquecido como solvente, conforme metodologia descrita em SHI *et al.*(2010).

Tabela 1: Propriedades da amostra utilizada no fracionamento (*).

Propriedades	Petróleo
Densidade (°API)	16,8
Número de Acidez Total (mg KOH g ⁻¹)	3,35
N total (% m/m)	0,36
S total (% m/m)	0,56
Saturados (% m/m)	44,8
Aromáticos (% m/m)	31,3
Resinas (% m/m)	21,6
Asfaltenos (% m/m)	2,3

(*) Dados fornecidos pela Petrobras.

Os solventes empregados nos experimentos para o fracionamento por cromatografia líquida preparativa (CLP), cromatografia em coluna aberta (CCA) e extração em fase sólida (SPE), foram os seguintes: hexano, metanol, benzeno, acetona, diclorometano, éter etílico e ácido fórmico, da marca Vetec com grau de pureza de 99,5%. Para o fracionamento foram utilizados como adsorventes a sílica gel 60 (Merck, Germany), com diâmetro de partícula de 40-63 μm , tamanho de poro 60 Å e área superficial 480-540 m^2g^{-1} , e a fase de sílica funcionalizada com cianopropil tipo Septra CN (marca Phenomenex, USA) com diâmetro de partícula 50 μm , tamanho de poro 65 Å e área superficial de 500 m^2g^{-1} . Para o *clean-up* da fração de ácidos foram utilizados cartuchos comerciais do tipo Strata para SPE, da marca Phenomenex, recheados com a fase estacionária NH_2 (sílica aminopropil).

3.1.2 Preparo dos Adsorventes

As fases estacionárias sílica e sílica funcionalizada com cianopropil foram lavadas três vezes com diclorometano em ultra-som e levadas à estufa a 120 °C para a retirada de umidade e solvente presente. No empacotamento das colunas de 30 cm e 50 cm foram utilizados cerca de 1,7 g e 3 g respectivamente de sílica, já para a fase estacionária de sílica funcionalizada com cianopropil cerca de 2 g e 3 g respectivamente.

Para o empacotamento da coluna mostrado na **Figura 3** utilizou-se um sistema de vácuo formado por kitasato com capacidade de 500 mL e bomba de vácuo (marca GOLD SUN). A coluna foi acoplada a uma rolha de borracha que tampava o kitasato e possuía um filtro de aço sinterizado (porosidade de 2 μm) na sua extremidade inferior para conter a fase estacionária que estava sendo empacotada. O adsorvente foi mantido em suspensão em um Becker com n-heptano (Vetec com pureza de 99,5 %) e foi transferido lentamente para o interior da coluna sob vácuo. O vácuo foi mantido até a completa transferência da suspensão e posterior secagem da fase empacotada. Para cada condição experimental realizava-se um novo empacotamento com a fase estacionária de interesse.

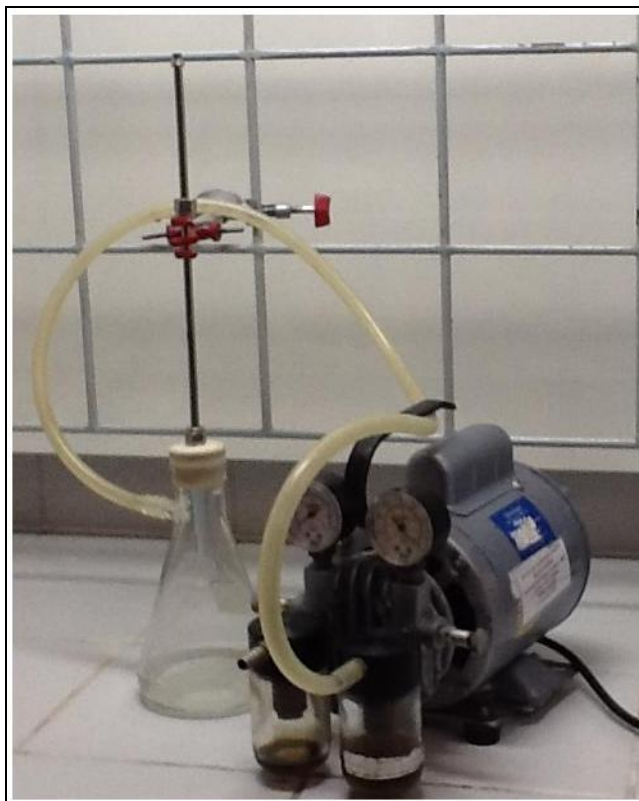


Figura 3: Sistema a vácuo para empacotamento de coluna de fracionamento

3.2 Métodos de Fracionamento da Amostra

A amostra desasfaltada foi fracionada em dois métodos distintos para a obtenção das frações (F1 – saturados; F2 – aromáticos, F3 resinas e F4 – compostos polares) em fracionamento de coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA) e fracionamento em coluna líquida preparativa sob alta pressão (CLP), em ambas utilizarão solvente com ordem crescente de polaridade para a eluição das frações.

Na CCA o adsorvente utilizado foi à sílica e a amostra para o fracionamento foi em torno de 100 mg, já na CLP usou duas fases estacionárias (sílica e sílica funcionalizada com cianopropil) variando a quantidade de amostra e solvente, tamanho de coluna, vazão e concentração da solução de benzeno/hexano a uma pressão e temperatura ambiente constantes. A **Figura 4** apresenta um fluxograma geral para a caracterização dos ácidos naftênicos.

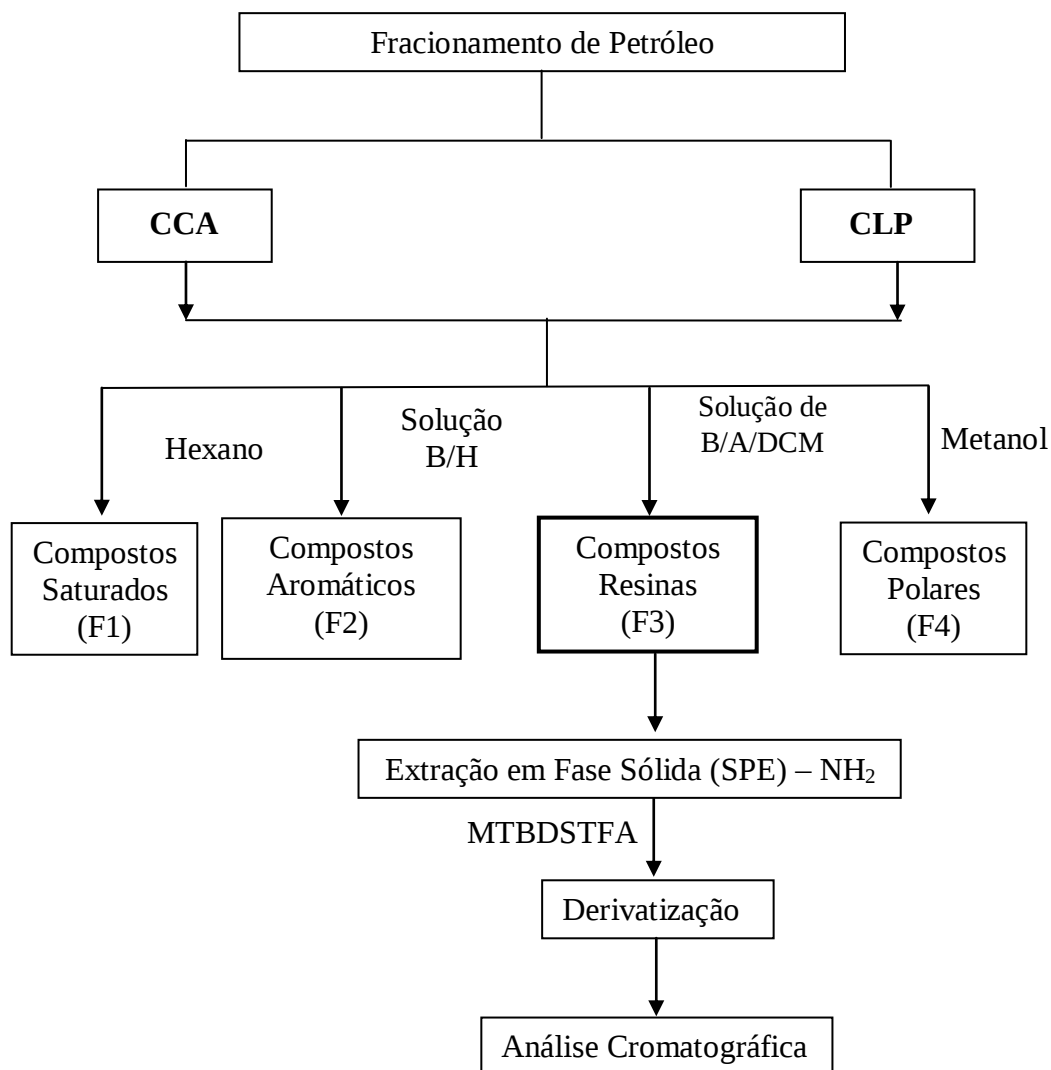


Figura 4: Esquema geral para o procedimento de fracionamento de petróleo em CA e CLP com os seus respectivos solventes para a eluição das frações. (B/H: benzeno/hexano e B/A/DCM: benzeno/acetona/diclorometano)

3.2.1 Cromatografia em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica (CCA)

A amostra de petróleo submetida ao fracionamento para a obtenção de quatro, frações distintas (F1–saturados, F2–aromáticos, F3–resinas e F4–compostos polares), onde foi preparada através do método da ASTM D2549-91(1995). As colunas utilizadas para o fracionamento foram de 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno. Foram realizados dois experimentos com 5 g (Condição A) e com 10 g (Condição B) de sílica previamente ativada. Em cada experimento uma nova coluna foi preparada. Cem miligramas (100 mg) da amostra de petróleo desasfaltado foram pesadas em balança analítica para ambos os experimentos. A sequência dos solventes para a eluição dos compostos em classes foi elaborada em ordem crescente de polaridade, como mostra a **Tabela 2** com os seus

respectivos valores de polaridade relativa (ϵ°): hexano (F1-saturados), solução benzeno/hexano (B/H) na razão de 0,47 v/v (F2-aromáticos), benzeno/acetona/ diclorometano (B/A/DCM) na razão de 3:4:3 v/v (F3-resinas) e metanol (F4-compostos polares). O método empregado foi adaptado de PURCELL *et al.* (2007). Na **Figura 5** apresenta um esquema da cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica, utilizando as condições apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 2: Solventes utilizados no fracionamento de cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica e alta pressão com sua polaridade.

Solventes	Polaridade (ϵ°)*
Hexano	0,009
Benzeno/Hexano	0,111 / 0,009
Benzeno/Acetona/Diclorometano	0,111 / 0,355 / 0,309
Metanol	0,762

*Adaptado por MILLER'S, 2012.

Tabela 3: Condições experimentais para o fracionamento em coluna aberta utilizando sílica como fase estacionária.

Experimentos	Amostra/ Adsorvente (m/m) $\times 10^{-2}$	Volume de Solventes * (mL)			
		S	A	R	CP
Coluna 5 g (Condição A)	1,96	30	50	50	50
Coluna 10 g (Condição B)	0,98	60	60	60	50

*Solventes utilizados para eluição das frações SARA: hexano (S: saturados), benzeno/hexano 0,47 v/v (A: aromáticos), benzeno/acetona/ diclorometano 3:4:3 v/v (R: resinas) e metanol (CP: compostos polares).

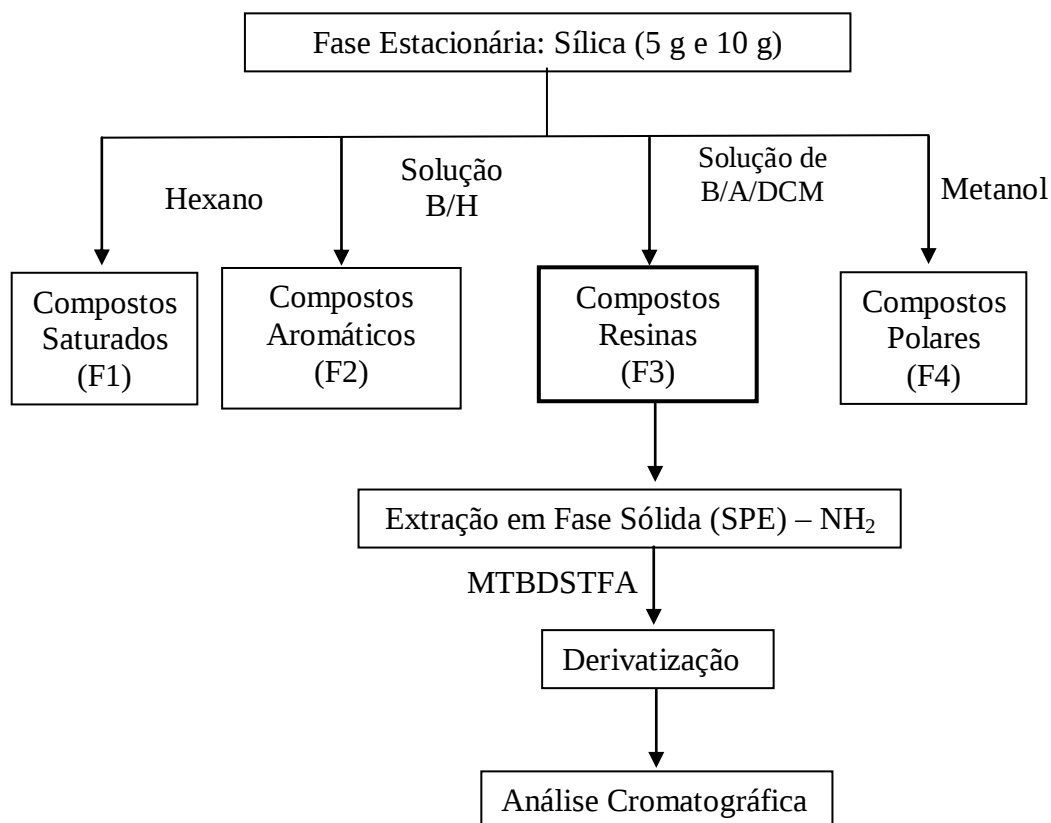


Figura 5: Esquema geral para o procedimento de fracionamento de petróleo com cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica e seus respectivos solventes para a eluição das frações. (B/H: benzeno/hexano e B/A/DCM: benzeno/acetona/diclorometano).

3.2.2 Fracionamento em Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão (CLP)

As colunas foram confeccionadas em tubos de aço inox sem costura (Marca SWAGELOK) com diferentes tamanhos e recheadas “home made” conforme descrito na seção de preparo de adsorventes.

O diagrama esquemático do aparato experimental construído para o fracionamento em coluna pressurizada está apresentado na **Figura 6** onde representa uma foto da unidade experimental. A unidade experimental era composta por tubulações de aço inox 316 sem costura, onde a unidade era constituída por um reservatório de solvente (a), ligado a uma bomba de alta pressão de líquidos (b) que trabalhou com uma pressão constante, promovendo o deslocamento do solvente pelo sistema. Uma válvula de agulha de 3 vias (c) foi inserida entre a bomba de deslocamento e a coluna de fracionamento. Uma das saídas da válvula era conectada à parte superior da coluna e a outra saída servia como purga de solvente onde contém uma proveta (d) para a coleta do solvente. As tubulações utilizadas no sistema foram de 1/16” e 1/8”, a coluna de fracionamento (e) utilizada foi confeccionada com um tubo de

aço inox 1/4" de diâmetro externo, 0,505 cm de diâmetro interno, espessura da parede de 0,065 cm e comprimento desejado conforme descrito na **Tabela 3** e **4**. A pressão foi mantida por uma válvula reguladora de pressão (f) no final do sistema e um Becker (g) para a coleta da fração

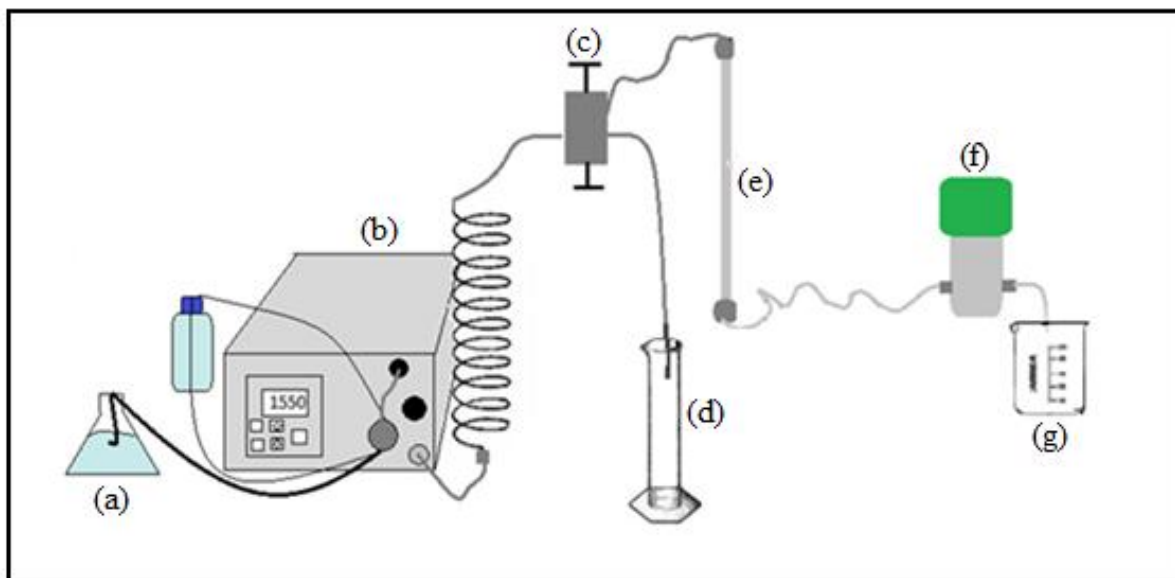


Figura 6: Esquema do diagrama esquemático do aparato experimental: (a) recipiente do solvente; (b) bomba de deslocamento positivo; (c) válvula de uma entrada e duas saídas; (d) proveta, (e) coluna de fracionamento, (f) válvula reguladora de pressão e (g) Becker.

Seguem abaixo um detalhamento dos equipamentos que compõem a unidade de CLP mostrada na **Figura 6**.

Bomba de deslocamento positivo: Equipamento utilizado para o deslocamento de solventes durante o fracionamento de petróleo (Digital Série III, Marca Acuflo). Este tipo de bomba opera com vazão constante entre 0,1 a 10 mL min⁻¹ e pressões até 6000 psi.

Coluna de fracionamento: tubo de 1/4 de polegadas de diâmetro externo, espessura de parede de 0,065 cm, construídos em aço inox 316 sem costura (Marca SWAGELOK).

Filtros de aço sinterizado: utilizados para manter a fase estacionária empacotada na coluna. (Marca Phenomenex de 1/4" de diâmetro, 2 µm de porosidade superficial e 1/32" de espessura).

Válvula reguladora de pressão: válvula utilizada para regular a pressão de trabalho em toda a unidade experimental. (Back Pressure Regulator, Marca SWAGELOK, Modelo KHB1WOA4C6P20000, pressão de operação de até 6000 psi).

Válvula agulha de três vias: Esta válvula permitia realizar a purga de solventes durante os experimentos de fracionamento de petróleo. Foi utilizada também para isolar a

coluna de fracionamento do restante da linha de solvente (Marca HIP, Modelo 15-15AF1, pressão de operação de até 1500 psi).

3.2.2.1 Procedimento Experimental

Passo a passo para o fracionamento de petróleo na cromatografia líquida preparativa sob alta pressão, utilizando a unidade experimental:

Passo 1: uma determinada massa de petróleo era adicionada no topo da coluna e em seguida eram acrescentadas cinco gotas de hexano, com finalidade de quebrar a interface entre a amostra e a fase estacionária (para a mostra ficar menos viscosa). Esse processo decorria num tempo de aproximadamente 60 minutos.

Passo 2: a coluna era então fechada e acoplada na unidade de fracionamento.

Passo 3: a bomba de deslocamento positivo era acionada a uma vazão constante de acordo com cada experimento para preencher toda a linha, até a válvula reguladora de pressão, com o primeiro de uma série de solventes de diferentes polaridades que seriam percolados pela coluna. Nesta etapa, a pressão era aumentada até o valor desejado (1500 psi) e o vazão regulada através da válvula reguladora de pressão. A vazão selecionada na bomba de deslocamento positivo era mantida durante todo o experimento.

Durante o experimento uma série de solventes com diferentes polaridades passava pela coluna eluindo diferentes frações da amostra de petróleo acondicionada no topo da coluna dependendo da polaridade do solvente, como mostra a **Tabela 2**.

Passo 4: a cada troca de solvente na entrada da bomba de deslocamento positivo que precedia a coleta de uma nova fração da amostra de petróleo, a saída da válvula de 3 vias que se conectava à coluna era fechada e a saída da purga era aberta para escoar o solvente utilizado e promover o deslocamento até o topo da coluna, do solvente que seria utilizado em seguida. Durante esta etapa, cerca de 20 mL de solvente eram purgados para garantir que todo o solvente anterior seria retirado da linha. Após esta etapa, a saída de purga era fechada e a conexão da válvula com a coluna era novamente aberta para permitir a entrada do novo solvente na coluna.

Durante a etapa de eluição as frações eram coletadas em frascos na saída da válvula reguladora de pressão e armazenadas em condições adequadas para posterior quantificação do rendimento e caracterização química. As frações finais do processo eram submetidas a uma etapa que consistia na evaporação dos solventes para quantificação do rendimento, restando

apenas às frações de compostos orgânicos. A fração de resinas (fração 3) foi separada para o *clean-up* dos ácidos naftênicos através do método de extração em fase sólida (SPE)

A ordem dos solventes para eluição dos compostos em classes no fracionamento por CLP está representada na **Tabela 2**, seguindo a mesma sequência descrita para o fracionamento por CCA. Após a eluição da amostra com o último solvente, o sistema era despressurizado, a coluna era desempacotada e preparada novamente para um novo experimento.

3.2.2.2 Fracionamento em Coluna de Sílica por Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão (CLP)

Para a separação das classes dos compostos presentes no petróleo foram utilizados como variáveis de processo: tamanho da coluna (30 cm e 50 cm); massa da amostra (50 à 150 mg); vazão (0,25 à 1 mL min⁻¹); quantidade de solvente de 15 mL e 25 mL; e, razão da solução benzeno/hexano. As condições experimentais que utilizaram sílica como fase estacionária foram realizados conforme apresenta a **Tabela 4**.

Tabela 4: Condições experimentais do fracionamento utilizando sílica como fase adsorvente

Exp.	Coluna (cm)	Amostra/ Adsorvente (m/m) x 10 ⁻²	Vazão (mL min ⁻¹)	Solução de benzeno/hexano**	
				Razão benzeno/ hexano (v/v)	Volume de solvente*** (mL)
1	30	3,94	0,5	0,47	15
2	30	8,94	0,5	0,47	15
3*	30	6,61	0,5	0,47	15
4	30	3,36	0,5	0,05	15
5*	30	2,94	0,5	0,1	15
6	30	3,33	0,5	0,1	25
7*	30	3,12	1	0,1	25
8	50	3,35	0,5	0,47	15
9	50	1,89	0,25	0,47	15

*Experimentos realizados em duplicata.

**Descrição da solução benzeno/hexano utilizada nos experimentos.

***Volume referente a todos os solventes empregados para o fracionamento.

3.2.2.3 Fracionamento em Coluna de Sílica Funcionalizada com Cianopropil por Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão

Os compostos foram eluídos utilizando o mesmo seguimento de solventes empregados para o fracionamento com sílica. Neste estudo as variáveis investigadas foram vazão de solvente ($0,25 \text{ mL min}^{-1}$ e $0,5 \text{ mL min}^{-1}$), tamanho de coluna (30 cm e 50 cm) e volume de solvente (15 mL e 30 mL). A razão de solvente benzeno/hexano se manteve constante 0,47 v/v. As condições do fracionamento utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como adsorvente estão descritas na **Tabela 5**.

Tabela 5: Condições experimentais utilizadas no fracionamento com adsorvente sílica funcionalizada com cianopropil.

Exp.	Coluna (cm)	Amostra/ Adsorvente (m/m) $\times 10^{-2}$	Vazão (mL min^{-1})	Volume de solvente** (mL)
1	30	3,94	0,5	15
2	30	3,19	0,5	15
3	30	3,43	0,25	15
4	30	2,00	0,25	30
5*	50	2,02	0,25	15
6	50	3,12	0,5	15

* Experimento realizado em duplicata para avaliação de incertezas experimentais.

** Volume referente a todos os solventes empregados para o fracionamento.

Para fins comparativos das duas fases estacionárias, sílica e cianopropil, em relação ao rendimento das frações e obtenção dos compostos ácidos da fração de resinas (descrito no tópico seguinte), o experimento 9 da **Tabela 4** (sílica) e o experimento 5 da **Tabela 5** (sílica funcionalizada com cianopropil), foram usados. Em ambos experimentos utilizou-se coluna de 50 cm, vazão de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$, volume do solvente 15 mL e razão de benzeno/hexano (0,47 v/v).

3.3 Clean-up da Fração dos Ácidos Naftênicos

As frações de resinas obtidas nos experimentos utilizando as diferentes fases estacionárias foram tratadas para a obtenção dos compostos ácidos por um procedimento chamado de *clean-up*, ou seja, separação seletiva dos compostos ácidos presentes na fração. O procedimento de *clean-up* foi realizado através da Extração em Fase Sólida (SPE), utilizando fase de sílica ligada a aminopropil (NH_2), da marca Phenomenex, do tipo Strata. As condições

experimentais foram baseadas no trabalho de DE CONTO *et al.* (2012).

Os cartuchos de SPE de 6 mL, com 500 mg de fase estacionária foram condicionados com 5 mL de heptano. Em seguida 10 mL da amostra (resinas) foram eluídas através da coluna, e posteriormente lavadas com 10 mL de heptano para remover os interferentes. A recuperação da fração ácida da amostra foi realizada através da eluição dos compostos ácidos com solução de 10% de ácido fórmico em éter etílico. A fração ácida foi seca sob fluxo de N₂ e dissolvida em 1 mL de diclorometano e retirando 300 µL para um frasco sendo assim posteriormente derivatizada e analisada em GC/MS.

3.4 Derivatização

As frações contendo os compostos ácidos foram derivatizados com N-metil-N-(*t*-butildimetilsilil) trifluoracetamida MTBDSTFA (Fluka) conforme o método descrito por JOHN *et al.*, (1998), CAMPOS *et al.*, (2006) e SCOTT *et al.*, (2009). A derivatização ocorreu em atmosfera inerte com o auxílio de uma micro-seringa. Aproximadamente 20 µL do agente derivatizante foi adicionado aos frascos que continham a amostra solubilizada com diclorometano. Em seguida, os frascos fechados foram retirados da câmara de gás inerte e transferidos para um banho de sílica mantido a 60 °C durante 20 min, a fim de garantir a formação dos derivados *tert*-butildimetilsilil (*t*-BDMS). Após o banho, as tampas dos frascos foram abertas para eliminar os vapores formados e o excesso do derivatizante. Uma vez seco, 1 mL de diclorometano era adicionado aos frascos e estes encaminhados para análise cromatográfica. O agente derivatizante foi armazenado em frasco hermeticamente fechado para evitar o contato com o ar e mantido sob refrigeração.

3.5 Análise por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS)

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-5 (5 % de difenil e 95 % 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 as seguintes: modo de injeção *splitless*; temperatura do injetor 280 °C; temperatura da interface 300 °C; volume injetado 1 µL; hélio como gás de arraste com taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹; e rampa de temperatura de 75 °C a 280 °C com taxa de aquecimento 2°C por min⁻¹, permanecendo 30 min na temperatura final. A

Figura 7 apresenta um esquema de processo de derivatização e de formação dos íons característicos para ácidos naftênicos, 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 (ST. JOHN *et al.*, 1998). A análise foi realizada no modo SIM com a identificação de cada corrida conforme o número de anéis na sua estrutura e número de átomos de carbonos conforme descrito na **Tabela 6**. (CAMPOS *et al.*, 2006).

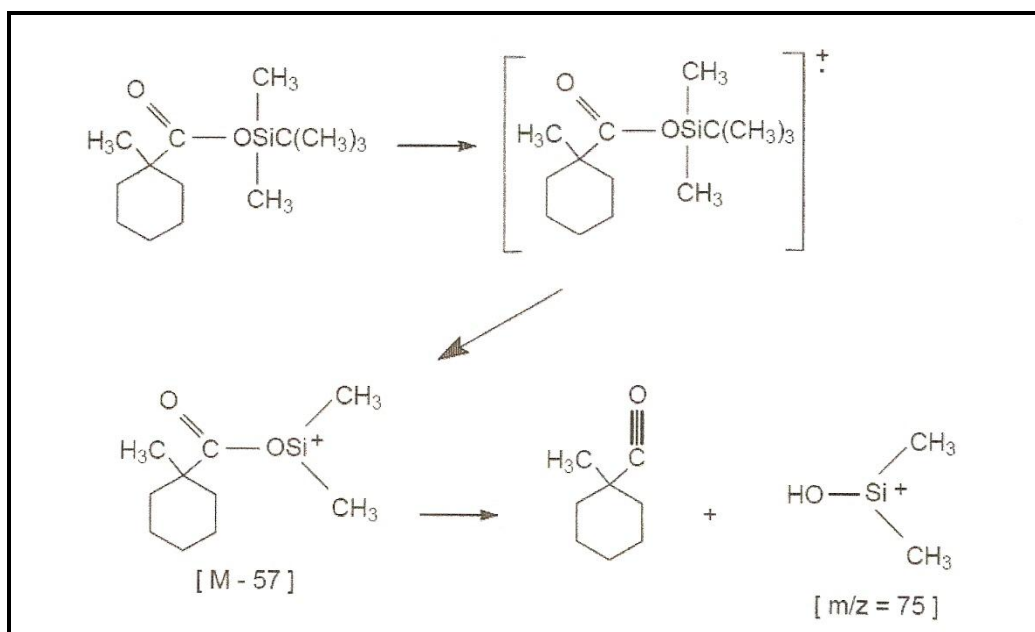


Figura 7: Esquema de fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil-ciclohexanóico.

Tabela 6: Valores de m/z para ácidos naftênicos de acordo com o número de carbonos e deficiência de elétrons (Z), após derivatização 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

* Células marcadas representam compostos que só existem na teoria, porém não têm estruturas possíveis. Adaptado de CAMPOS *et al.*, (2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos fracionamentos realizados em colunas de sílica e sílica funcionalizada com cianopropil serão apresentados em duas partes conforme o adsorvente utilizado para a separação dos compostos saturados, aromáticos, resinas e compostos polares em cromatografia líquida preparativa sob alta pressão (CLP). A influência das variáveis para as separações realizadas em CLP com finalidade de identificação dos compostos ácidos existentes no petróleo será analisada na sequência de cada estudo.

Para análise da amostra de petróleo foi empregado o processo de desasfaltação, no qual foram separados os asfaltenos dos maltenos. A amostra de asfaleno foi analisada em quintuplicata e a média do percentual de recuperação foi de 4,62 %, enquanto que o mesmo dado fornecido pela Petrobras é de 2,23 %. Isso comprova que na amostra de asfaleno podem estar presentes, também compostos de maltenos, o que ocasionou um maior valor de recuperação. Já a fração de malteno obtida a partir da separação foi fracionada para um estudo posterior do presente trabalho.

4.1 Fracionamento dos Maltenos em Coluna de Sílica

O estudo em coluna de sílica foi aplicado a dois tipos de técnicas de fracionamento, o primeiro em cromatografia em coluna aberta sob pressão atmosférica e o segundo cromatografia líquida preparativa sob alta pressão. Os resultados obtidos estão apresentados quanto ao rendimento em massa das frações e quanto à caracterização de compostos ácidos de cada fração obtida.

4.1.1 Fracionamento em Coluna Aberta sob Pressão Atmosférica

O fracionamento dos compostos em cromatografia em coluna aberta foi realizado com 5 g e 10 g de sílica e utilizando gradiente de solventes em ordem crescente de polaridade. Os percentuais de rendimento para cada fração são apresentados na **Tabela 7** juntamente com seus desvios padrão para cada fração e desnecessário comparados com a ficha técnica da amostra (dados fornecidos pela Petrobras).

Tabela 7: Recuperação mássica de cada fração, juntamente com seus desvios padrão, utilizando sílica como adsorvente na cromatografia em coluna aberta e comparação com a ficha técnica da Petrobras.

Frações	Ficha Técnica (% m/m)	Condição A (% m/m)	Condição B (% m/m)
Saturados (F1)	44,8	50,32 ± 13,05	37,08 ± 3,14
Aromáticos (F2)	31,3	19,78 ± 13,06	27,45 ± 3,44
Resinas (F3)	21,6	28,52 ± 0,50	29,77 ± 0,12
Compostos Polares (F4)	-	1,38 ± 2,60	5,70 ± 0,27

As colunas preparadas com 5 e 10 gramas de sílica apresentaram resultados distintos mostrando uma leve sobreposição das frações 1 e 2 (compostos saturados e aromáticos). Embora a Condição A (5 g de sílica) tenha apresentado maior quantidade da F1(saturados), verificou-se que após a eluição da F2 (aromáticos) a quantidade em massa, retirada nas duas frações, são semelhantes nas duas condições experimentais (próximo a 70%) quando confrontadas com a ficha técnica, em relação aos compostos saturados e aromáticos, isso se deve ao fato da grande solubilidade dos hidrocarbonetos lineares e aromáticos na solução de solventes de eluição (benzeno/hexano).

No presente trabalho os experimentos realizados obtiveram recuperação (em massa) próxima a 100 % do total da amostra adicionada inicialmente à coluna, não sendo observada perda de massa por adsorção irreversível na sílica. De acordo com os resultados do fracionamento em coluna aberta, verifica-se elevada eficiência de separação de compostos presentes em amostras de petróleo, e semelhança entre os dados obtidos e a ficha técnica além de máxima recuperação, onde uma normalização entre os valores da amostra e ficha técnica foram realizados para a comparação.

Apesar das frações de resinas apresentarem maior quantidade em massa para ambas condições A e B, em relação à ficha técnica, optou-se por não alterar a quantidade de solvente das frações anteriores para não haver perda de compostos ácidos por eluição ou por arraste.

JEWEL *et al.* (1972) apresentou fracionamento de 1 grama de petróleo pesado em coluna com 200 g sílica e obteve recuperação máxima de 96%, já o trabalho reportado por KHARRAT *et al.* (2007) apresentou fracionamento em colunas de sílica e alumina com recuperação de 81,9% a 100 % de recuperação. Neste trabalho comprovou-se que a técnica de fracionamento, é dependente do volume e tipo de solvente, pois a utilização de grande ou pequena quantidade de solvente ou do próprio solvente pentano ou heptano apresenta diferença no rendimento para cada fração.

Semelhantemente WALLACE *et al.* (1987) realizaram fracionamento de betume na cromatografia em coluna aberta, utilizando distintas razões de 1:65 e 1:80 para sílica e amostra, chegando à mesma conclusão do presente trabalho, onde a variável razão não alterou os valores nos resultados finais de recuperação.

4.1.2 Fracionamento em CLP - Sílica

Os experimentos realizados em CLP apresentaram resultados variados em função da mudança de parâmetros de fracionamento. Os resultados com os desvios padrão das amostras realizadas em duplicata ficaram na ordem de 2,59; 3,28; 0,37 e 0,63 para saturados, aromáticos, resinas e compostos polares, respectivamente. Os resultados para esta técnica de fracionamento estão apresentados na **Figura 8** e foram normalizados a fim de comparar com resultados da ficha técnica da amostra.

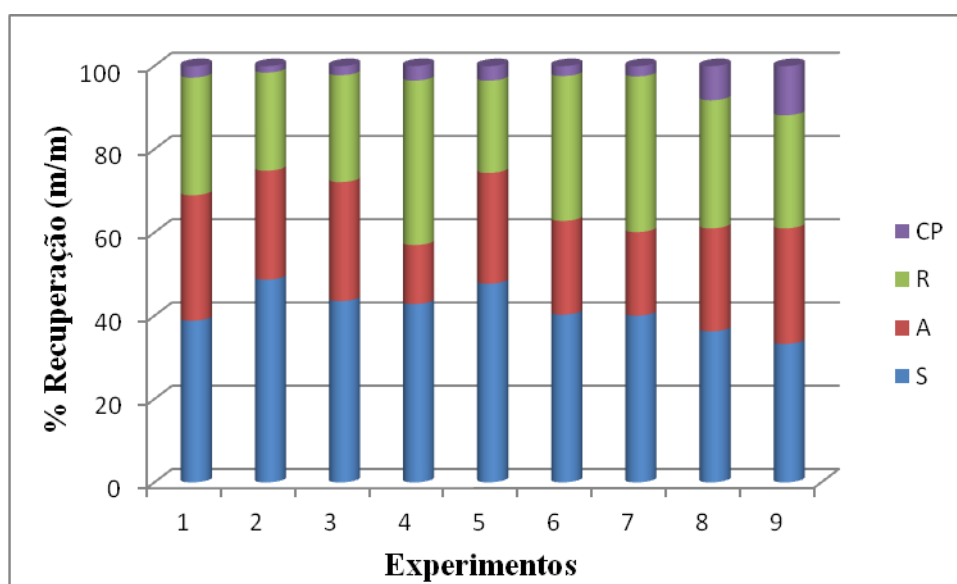


Figura 8: Resultados para a amostra de petróleo fracionada em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e compostos polares (CP) ,em diferentes condições de fracionamento por CLP utilizando sílica como fase estacionária, com as condições experimentais da **Tabela 4**.

Conforme dados apresentados na ficha técnica, o teor de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas correspondem respectivamente a 44,8; 31,3 e 21,6 % do total da massa de petróleo. Nos experimentos realizados com cromatografia líquida preparativa sob alta pressão as frações de hidrocarbonetos saturados apresentaram variações entre 33,3 a 48,7 %, enquanto as frações de aromáticos variam de 14,2 a 30,1 % do total de massa colocado na coluna de fracionamento. Quando comparadas às frações de resinas, as diferenças não são tão grandes (22,2 a 39,5 %), contudo verificou-se que a eluição desta fração é dependente das

frações anteriores. Os experimentos 2, 3 e 5 apresentaram a soma da fração de saturados e aromáticos próximos a da ficha técnica e consequentemente a fração eluída das resinas também apresentou valores próximos a 21,6 %. Por fim, as frações de compostos polares não obtiveram valores muito distintos variando de 1,6 a 11,8 %.

A CLP apresentou valores de recuperação com a variação de 95,9 a 100 % valores sem normalizar, mostrando eficiência muito boa na eluição dos compostos em colunas pressurizadas. As variáveis experimentais estudadas para o fracionamento em CLP indicaram efeitos diferenciados para a eluição das frações na coluna de sílica. Assim os resultados serão apresentados separadamente conforme as variáveis em estudo.

4.1.2.1 Efeito da Razão Amostra/Adsorvente

A variável razão entre massa de amostra/adsorvente apresentou influência considerável para a fração F1 (saturados), como mostrado na **Figura 9**, demonstrando um acréscimo da quantidade de compostos saturados, à medida que aumenta a razão amostra/adsorvente. O fato pode ser explicado pela fraca interação da fase estacionária com esta classe de compostos, que sendo apolares não apresentam afinidade com a sílica polar, consequentemente os compostos saturados passam pela coluna sem qualquer interação com a fase estacionária ou pela sobrecarga da coluna. Já compostos mais polares que fazem interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio ficam mais retidos no adsorvente apresentando um decréscimo de compostos eluídos na segunda e terceira frações (aromáticos e resinas) à medida que se aumenta a quantidade de massa de amostra em relação à quantidade de adsorvente.

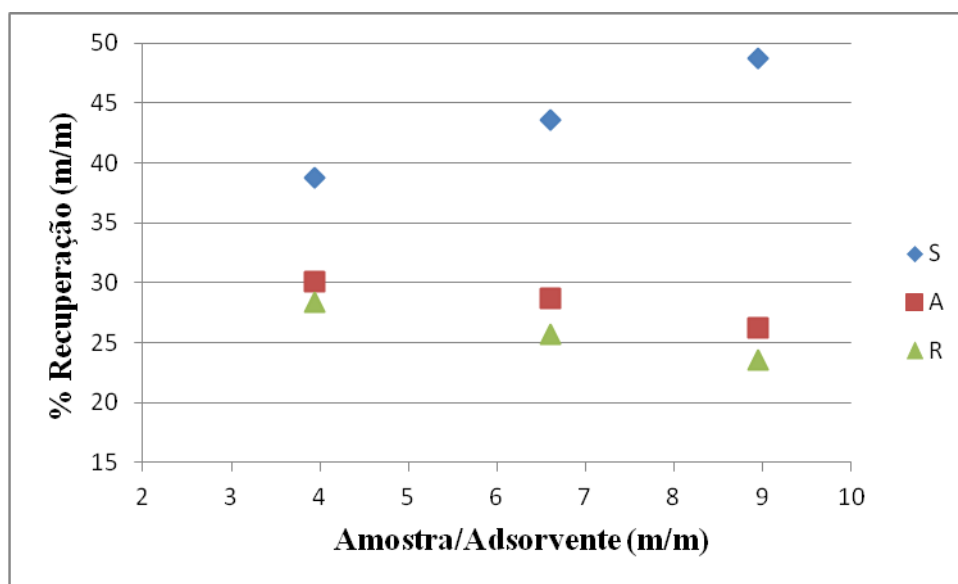


Figura 9: Influência da relação da razão massa de amostra/adsorvente (sílica) na recuperação de Saturados (S), Aromáticos (A) e Resinas (R). Em coluna de 30 cm, vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v) e quantidade do solvente para cada fração de 15 mL.

Segundo GLOCKNER (1980), quando se utiliza uma fase polar (sílica) na cromatografia por adsorção, os compostos polares (resina e aromáticos) serão mais fortemente retidos na coluna. A força eluotrópica, força que ocorre entre o eluente e o analito, faz com que a amostra seja somente eluída de acordo com a afinidade pelo solvente.

4.1.2.2 Efeito da Concentração de Benzeno sobre a Fração de Aromáticos

A influência da concentração de benzeno na solução benzeno/hexano sobre a recuperação da fração de compostos aromáticos está apresentada na **Figura 10**. Os experimentos 1, 4 e 5 da **Tabela 4** da página 44, foram realizados com esta finalidade. A concentração de benzeno na solução benzeno/hexano demonstrou ter uma forte influência para a eluição dos compostos até a concentração atingir a proporção da razão de 0,47 (v/v) de benzeno em hexano. O mecanismo de adsorção dos compostos aromáticos na fase sílica é governado, principalmente, pelas forças eletrostáticas entre o composto e o adsorvente polar.

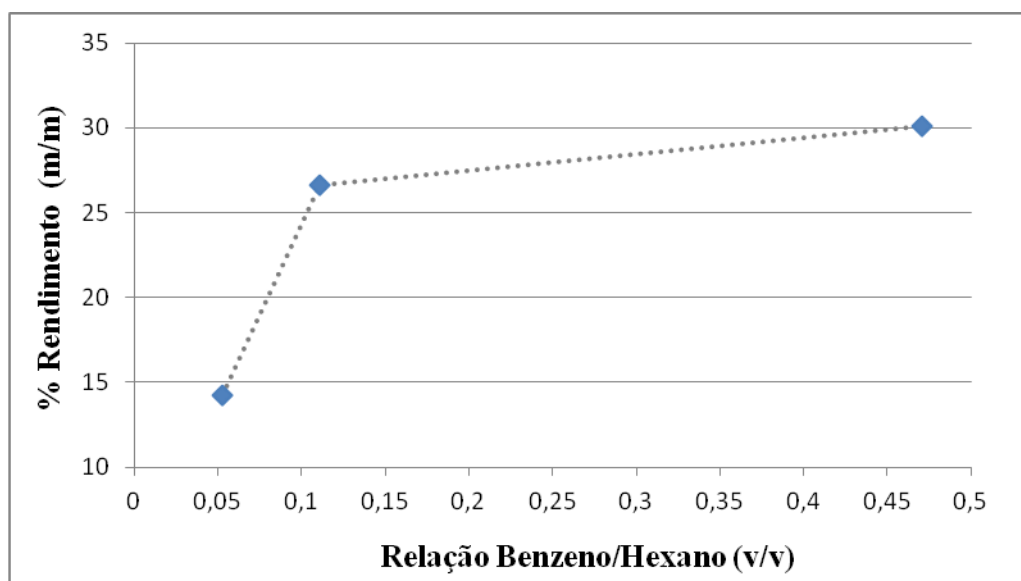


Figura 10: Influência do efeito da concentração de benzeno para eluição dos compostos aromáticos utilizando adsorvente (sílica) na recuperação de Saturados (S), Aromáticos (A) e Resinas (R). Em coluna de 30 cm, razão amostra/adsorvente $\approx 3 \times 10^{-2}$, vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e quantidade do solvente para cada fração de 15 mL.

O benzeno e os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente considerados moléculas apolares por não possuírem ou possuírem pouco momento dipolar, porém tem um grande momento quadrupolar (WAN *et al.*, 1997). O aumento da eluição dos compostos aromáticos se deve, ao aumento na solvatação das moléculas em decorrência da forte interação das ligações π - π do benzeno e dos compostos aromáticos, possibilitando uma solubilidade destes compostos e consequentemente uma maior eluição na fração 2 (AHMAD *et al.*, 2011).

4.1.2.3 Efeito do Volume de Benzeno/Hexano sobre a Fração de Aromáticos

A quantidade da solução benzeno/hexano 15 e 25 mL foi avaliada com intuito de verificar se o aumento da quantidade de solvente propiciaria uma melhor eluição dos compostos aromáticos ou se arrastaria maiores quantidades de compostos de outras frações. O percentual em massa obtido nas frações dos experimentos 5 e 6 e seus respectivos desvios padrões são apresentados na **Figura 11**.

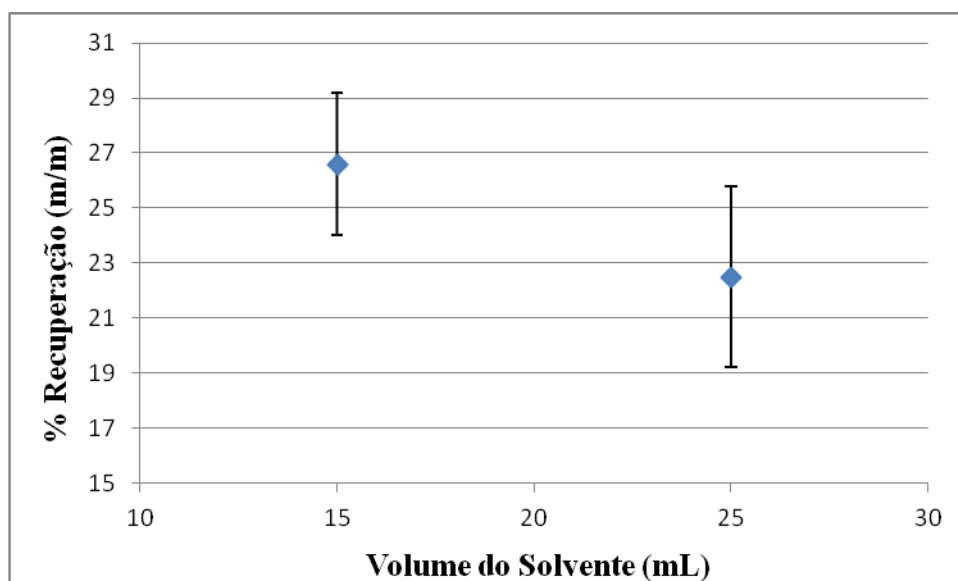


Figura 11: Influência do volume da solução na razão de 0,1 (v/v) para a eluição na separação de compostos aromáticos. Coluna de 30 cm, razão amostra/adsorvente $\approx 3,0 \times 10^{-2}$ m/m e vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

O aumento da quantidade de solvente utilizada nos experimentos não mostrou diferenças significativas nestas condições, na recuperação da F3 (aromáticos). Embora se tenha uma maior quantidade de solvente para eluição dos analitos, a solução dos solventes não teve força suficiente para eluir os compostos adsorvidos na coluna. Provavelmente os compostos remanescentes sejam aromáticos ou polares sendo necessário uma maior solvatação para eluição dos compostos. O pequeno decréscimo apresentado pode ser justificado pelo desvio experimental atribuído a parte analítica seja na hora do fracionamento ou evaporação do solvente.

GRUBER (2009) realizou a otimização do método SARA utilizando a cromatografia líquida preparativa de alta eficiência (*perpHPLC*), nas quantidades de solventes utilizado na extração iniciando com um volume de 140 mL chegando até 60 mL como um volume suficiente para efetiva extração de compostos saturados, aromáticos e polares, usando para esse fim 1,25 g de amostra (petróleo fortificado com padrões de ácidos carboxílicos) em uma coluna de aço inox com dimensões 250 mm x 4,6 mm diâmetro interno e recheio de 2 g sílica gel. Concluindo que a otimização da quantidade de solventes teve êxito, pois os resultados não mostraram alteração diante da variação de solventes para a eluição dos compostos em quantidades analíticas.

4.1.2.4 Efeito da Variação da Vazão do Eluente

Nos experimentos 6 e 7 da **Tabela 4**, foi avaliada a influência da vazão de solvente entre 0,5 e 1 mL min⁻¹, respectivamente. O aumento da vazão acelera a passagem do solvente pela coluna, retirando os analitos por interação e ou simplesmente força física (por arraste). Assim os compostos que não estão adsorvidos fortemente nos sítios ativos são eluídos com maior rapidez. Na **Tabela 8** observa-se que as frações 1 e 2 (saturados e aromáticos) não apresentaram diferenças expressivas, porém a fração de resinas mostrou um pequeno aumento de 34,78 para 37,37 %, mostrando que a vazão atuou de forma a minimizar a interação adsorvente/analito. Como nestes experimentos, o solvente foi o mesmo em concentração e volume, entende-se que os compostos que compõem as resinas foram retirados por arraste e não pela interação química.

Tabela 8: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento, em coluna líquida preparativa utilizando sílica como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.

Fração	Vazão de solvente (mL min ⁻¹)	
	0,5	1,0
S + A* (% m/m)	62,82	60,12
Resinas (% m/m)	34,78	37,37
Compostos Polares (% m/m)	2,38	2,50

*Saturados (S) e Aromáticos (A).

4.1.2.5 Efeito do Tamanho de Coluna

O aumento do tamanho da coluna aumenta o número de pratos teóricos na cromatografia, consequentemente aumenta a separação dos compostos ao serem eluídos na coluna. Os compostos que têm maior interação com a fase estacionária deverão demorar mais para serem eluídos da coluna, assim poderá haver uma maior separação das classes de compostos orgânicos. As colunas utilizadas foram de 30 cm e 50 cm (experimentos 1 e 8, respectivamente). Conforme apresentado na **Tabela 9**, de modo geral não há diferenças expressivas na soma das frações de saturados e aromáticos (68,95 e 61,01 %) e na fração de resinas (28,27 % e 30,76 %), em ambas as colunas mostrando inicialmente que não há motivos para aumentar o comprimento da coluna. Porém, considerando o somatório dos

compostos saturados e aromáticos é possível verificar que ao aumentar o tamanho da coluna ocorre um decréscimo de 68,95 % para 61,01 % que será superado em partes somente na fração de resinas. Isto se deve à pouca interação dos compostos destas duas frações na coluna de sílica. Por conta destes resultados, a maior parte dos experimentos foi realizada com coluna de 30 cm.

Tabela 9: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento em coluna líquida preparativa utilizando sílica como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.

Frações	Tamanho da Coluna (cm)	
	30 cm	50 cm
S + A* (% m/m)	68,95	61,01
Resinas (% m/m)	28,27	30,76
Compostos Polares (% m/m)	2,76	8,21

*Saturados (S) e Aromáticos (A).

4.2 Fracionamento em Coluna de Sílica Funcionalizada com Cianopropil por CLP

Devido às suas características, a fase estacionária de sílica funcionalizada com cianopropil é adequada para matrizes com analitos polares e apolares. BORGUND *et al.*, 2007 encontraram que a adsorção irreversível de compostos polares em fase de sílica e compostos apolares em fase octadecilsilano, são amenizadas com o uso da cianopropil. Para avaliar o efeito de interação da fase estacionária de sílica funcionalizada com cianopropil e compostos orgânicos presentes no fracionamento de petróleo foram avaliadas as condições descritas conforme o item fracionamento em coluna de sílica funcionalizada com cianopropil por CLP. Os resultados incluindo desvio padrão do experimento 5 que variou de 2,60 à 11,24 %, para as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. A recuperação em coluna de sílica funcionalizada com cianopropil variou entre 77,7 % a 99,7 %, o resultado normalizado é apresentado na **Figura 12**, da massa petróleo colocada no topo da coluna, próxima à encontrada por BORGUND *et al.* (2007) que conseguiram resultados entre 70 a 100% em coluna de diâmetro de 10 mm e comprimento de 250 mm com a mesma fase estacionária.

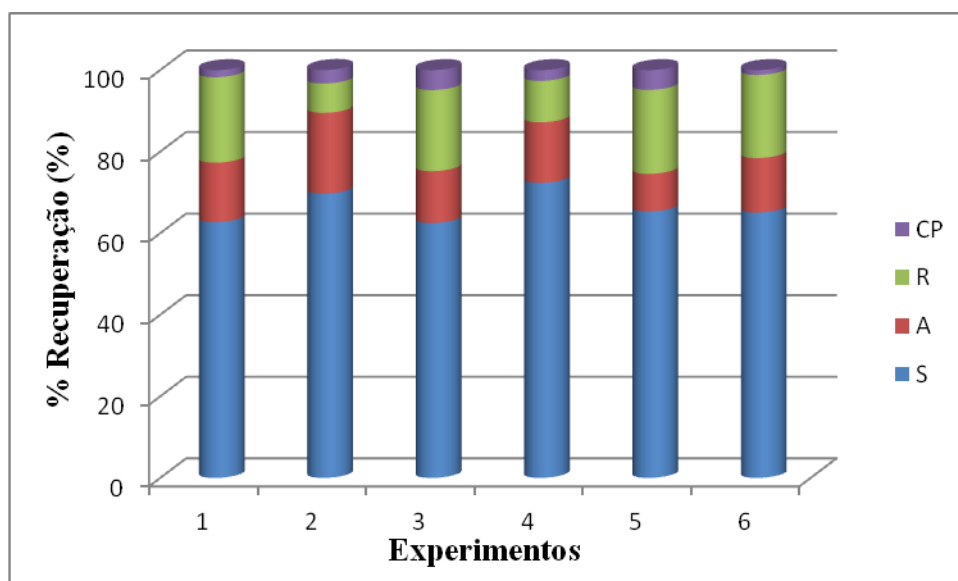


Figura 12: Resultados para a amostra de petróleo fracionada em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e compostos polares (CP), em diferentes condições de fracionamento por CLP utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária, com as condições experimentais da **Tabela 5**.

Mesmo sabendo que a sílica e a alumina são os adsorventes mais utilizados, a fase de sílica funcionalizada com cianopropil é indicada como alternativa por não apresentar adsorção irreversível de compostos ácidos. KHARRAT *et al.* (2007) mostraram a grande dificuldade de obtenção de um método padrão capaz de isolar as classes de compostos em sílica e, mesmo tendo características diferentes, as colunas de sílica funcionalizada com cianopropil também passam pelo mesmo problema. A recuperação próxima a 100 % não assegura uma boa distribuição de eluição dos compostos em classes distintas, mas sim a retirada da maioria dos compostos da coluna.

A fração (F1) eluída com hexano obteve recuperação entre 62,47 a 72,31 % do total do petróleo colocado no topo da coluna, indicando que houve eluição não somente de hidrocarbonetos saturados, mas também de aromáticos e talvez algumas resinas. Esta coeluição de vários grupos de compostos pode ser atribuída à fraca interação da fase estacionária com os analitos.

A fração (F2) correspondente aos aromáticos e apresentou uma recuperação de 9,23 a 19,81 %. Este valor está abaixo do esperado comparando com a ficha técnica (que é de 31,3 %), visto a elevada eluição dos compostos com hexano na primeira fração.

O somatório das frações 1 e 2 de cada experimento apresentaram uma variável de 74,5 a 89,52 %, ao comparar estes valores com a ficha técnica, alguns dos experimentos

apresentaram valores próximos ao da ficha técnica, ou seja, aproximadamente 76,1 %, enquanto que outros experimentos apresentaram valores superiores.

A fração (F3) de resinas teve uma recuperação de 7,18 a 20,96 % indicando que parte de compostos já foram eluídos nas frações anteriores. Com isso, provavelmente houve perda de ácidos pela interação com outros compostos ou com a fase estacionária. O trabalho realizado por BOURGUND *et al.* (2007) já indicava a coeluição de hidrocarbonetos e compostos ácidos em colunas de sílica funcionalizada com cianopropil. Embora a coluna de sílica funcionalizada com cianopropil possa apresentar ligações com os analitos do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido, as interações dos ácidos nesta fase são mais fracas do que na sílica, pois a ligação H-O é mais forte do que a ligação H-N, devido à diferença de eletronegatividade. Sabendo que a característica secundária da fase estacionária cianopropil é troca catiônica, a presença de compostos nitrogenados pode favorecer uma maior interação com a fase estacionária do que os compostos ácidos.

4.2.1 Efeito da Razão Amostra/Adsorvente

A **Figura 13** apresenta os resultados obtidos nos experimentos 1 e 2 com vazão de 0,5 mL min⁻¹ e 15 mL de cada solvente para a eluição das frações. Ao avaliar a razão entre a quantidade de amostra e adsorvente com os experimentos em coluna de sílica funcionalizada com cianopropil verificamos comportamento semelhante à coluna de sílica para os compostos saturados mostrando que os hidrocarbonetos possuem pouca ou nenhuma interação com a fase estacionária.

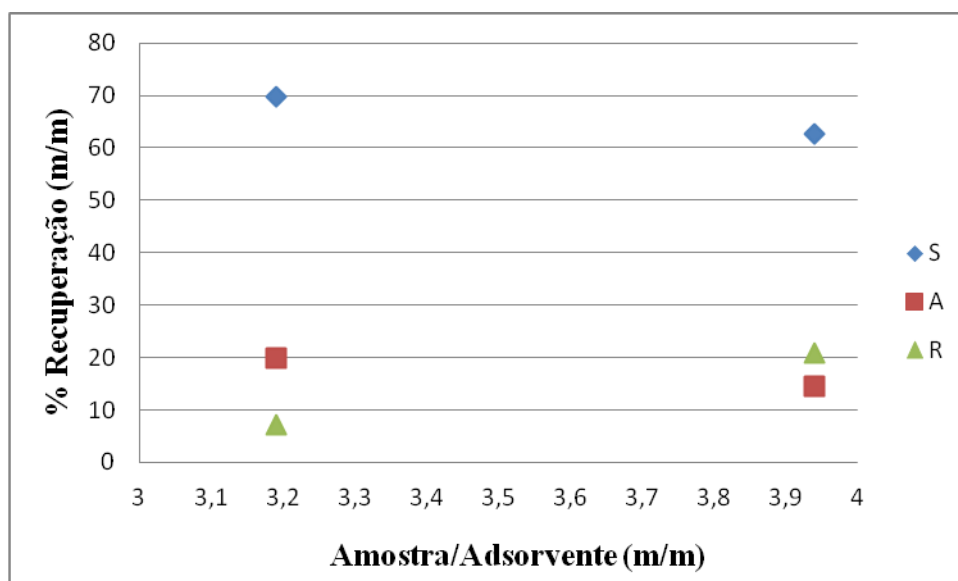


Figura 13: Influência da relação da razão massa de amostra/adsorvente (sílica funcionalizada com cianopropil) na recuperação de F1 -Saturados (S), F2 -Aromáticos (A) e F3 -Resinas (R). Razões utilizadas: Exp. 1 (3,94 m/m) e Exp. 2 (3,19 m/m). Escala amostra/adsorvente 10^{-2} .

Os compostos aromáticos não apresentaram diferenças expressivas entre os dois experimentos. Já as resinas aumentaram a eluição quando se aumentou a razão entre a massa de amostra e adsorvente, demonstrando que mesmo havendo uma maior eluição de compostos polares comparando-se com a ficha técnica nas duas primeiras frações, os compostos mais polares estão adsorvidos com maior intensidade na fase estacionária. Porém sabe-se que a análise gravimétrica não especifica qualitativamente quais compostos estão mais ou menos retidos, apenas sugere.

4.2.2 Efeito do Volume do Eluente

Quando é realizada a eluição com 15 e 30 mL de solvente, nos experimentos 3 e 4 encontrou diferenças expressivas nas frações de aromáticos e resinas sugerindo que quinze mililitros dos solventes são suficientes. Para a separação a razão amostra/adsorvente também apresenta diferenças conforme a **Tabela 10**. As diferenças são vistas na primeira fração ao utilizar o hexano para a eluição dos analitos. O experimento 3 que utilizou menor volume recuperou 62,47 % dos compostos na primeira fração, já quando utilizou o dobro do volume foi eluído 72,31 % dos compostos. Da mesma forma, o comportamento pode ser visto nos compostos aromáticos, devido á maior quantidade de solvente e a própria característica da fase utilizada por apresentar média polaridade, favorecendo uma eluição maior na retirada dos compostos (GRUBER, 2009).

Compostos apolares ou que apresentam características apolares, por possuírem estrutura com grande quantidade de carbono ou baixa capacidade de polarizar-se podem ser solubilizados por solventes como pentano, hexano, heptano e outros. Na primeira fração é utilizado o hexano como solvente, este pode eluir compostos como hidrocarbonetos e ácidos com cadeias longas devido a característica do solvente (AHMAD *et al.*, 2011).

Tabela 10: Recuperação mássica da amostra de petróleo no fracionamento dos compostos em CLP utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária e seus respectivos percentuais (m/m) de cada fração.

Frações	Quantidade do Solvente (mL)	
	15 mL	30 mL
Saturados (% m/m)	62,47	72,31
Aromáticos (% m/m)	12,75	14,88
Resinas (% m/m)	19,88	10,15
Compostos Polares (% m/m)	4,87	2,62

4.2.3 Efeito da Variação da Vazão

Os experimentos 2 e 3 foram realizados com coluna de 30 cm, razão amostra/adsorvente (para o experimento 2 é de $3,19 \times 10^{-2}$ e experimento 3 é de $3,43 \times 10^{-2}$) e vazão que variou entre 0,25 e 0,5 mL.min⁻¹, respectivamente. O experimento 3 com menor vazão obteve recuperação dos compostos saturados, aromáticos e resinas de 62,47 %, 12,75 % e 19,88 % respectivamente; já o experimento 2 com maior vazão apresentou quantidades superiores para as duas primeiras frações (69,70 % e 19,81 %) e menor para a terceira fração de 7,18 %, demonstrando que o aumento do fluxo propicia uma maior eluição dos compostos com baixa ou nenhuma interação com a fase estacionária. É possível verificar que a vazão de 0,5 mL min⁻¹ o somatório das duas primeiras frações é próximo a 90% da massa de petróleo inserida na coluna indicando que ocorreu a dessorção da maioria dos compostos já nas duas primeiras frações (PERRETTI *et al.* 2007).

4.2.4 Efeito do Comprimento da Coluna

Os experimentos 2 e 6 estão representados na **Figura 14** para determinar o efeito do comprimento da coluna no fracionamento realizado em colunas com fase estacionária de sílica funcionalizada com cianopropil, onde as condições utilizadas nos experimentos foram

de: razão amostra/adsorvente em torno de $3,19 \times 10^{-2}$, vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e quantidade de solvente de 15 mL.

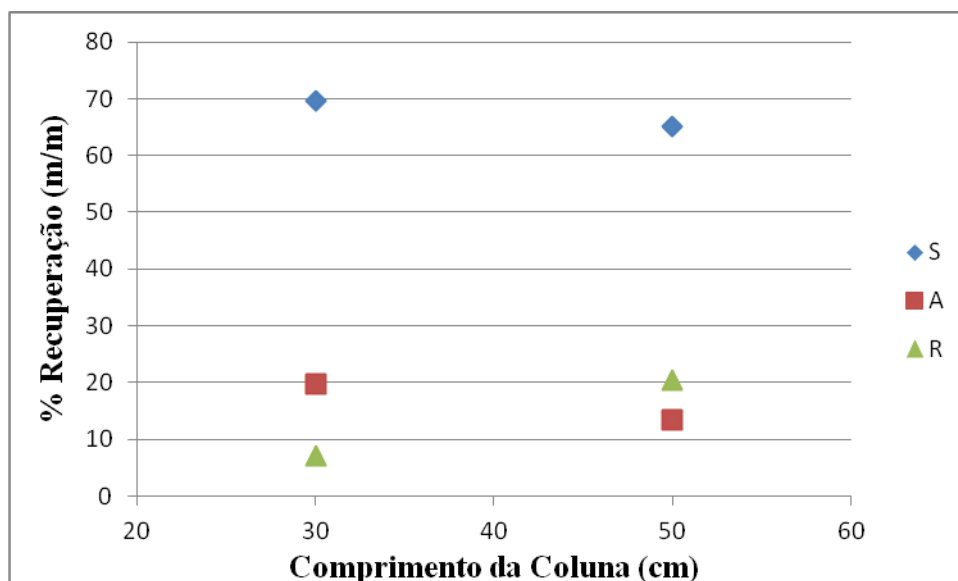


Figura 14: Efeito do comprimento da coluna no fracionamento de petróleo, utilizando cianopropil como fase estacionária. Com razão de amostra/adsorvente $\approx 3 \times 10^{-2}$ (m/m), fluxo de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v) e volume de solvente para cada fração de 15mL.

Os experimentos apresentaram um decréscimo na eluição dos compostos na fração 1 e 2 (saturados e aromáticos) e um aumento na eluição dos compostos na fração 3 (resinas) que passou de 7,18 para 20,37 %. Aparentemente houve uma maior interação dos compostos apolares com a fase estacionária quando aumentou a coluna de 30 para 50 cm.

4.3 Considerações Finais sobre o Fracionamento em Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão

A **Figura 15** apresenta dados comparativos da análise gravimétrica do fracionamento em saturados, aromáticos, resinas e compostos polares realizados em cromatografia líquida preparativa utilizando as fases sílica e sílica funcionalizada com cianopropil em relação com ficha técnica da amostra. As condições experimentais são as mesmas com $3,94 \times 10^{-2}$ na razão amostra/adsorvente (m/m), fluxo de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e volume de solvente para cada fração 15 mL.

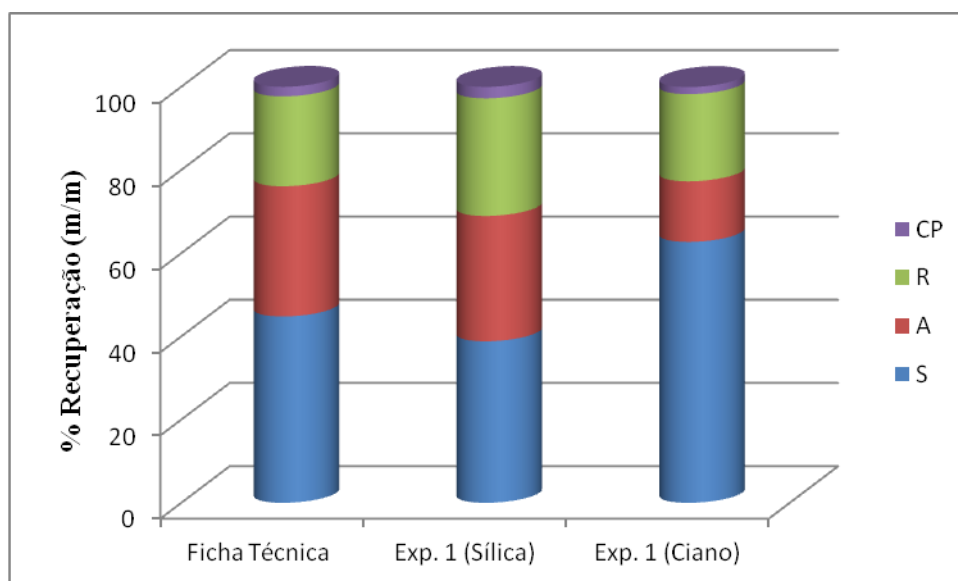


Figura 15: Resultados finais do fracionamento em CLP, utilizando sílica funcionalizada com cianopropil e sílica com comparação com a ficha técnica da amostra.

A amostra de petróleo fracionada nas mesmas condições (30 cm de coluna, vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, razão amostra/adsorvente de $3,94 \times 10^{-2}$, razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v) e 15 mL de solventes em cada fração), usando a ficha técnica como padrão de comparação do fracionamento das frações, o Exp. 1 (sílica) foi o que mais se aproximou para a separação de classes de compostos. A cromatografia líquida preparativa sob alta pressão apresentou valores 100 % de rendimento total em ambas as fases, mostrando eficiência muito boa na eluição dos compostos de interesse em colunas pressurizadas.

4.4 *Clean-up* Compostos Ácidos e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS)

A análise de compostos ácidos foi realizada através do *clean-up* da fração de resinas utilizando a técnica de extração em fase sólida, como descrito no item 3.3 da parte experimental. As amostras apresentaram ácidos lineares e compostos de cadeia fechada com um (1), dois (2) e três (3) ciclos que variaram entre 6 e 20 carbonos com inúmeros isômeros utilizando em ambas as técnicas de fracionamento (CCA e CCP) e adsorventes (sílica e sílica funcionalizada com cianopropil). Compostos com Z igual zero apresentaram cadeias carbônicas de 6 a 20 átomos, enquanto que compostos com $Z = -2$ (um ciclo) apresentaram distribuição de 6 a 8 e 14 a 19 átomos de carbonos. Já compostos com $Z = -4$ (dois ciclos) apresentam 10 a 16 átomos de carbono e com $Z = -6$ (três ciclos) de 14 à 17 átomos de carbono. Para avaliar melhor a influência do fracionamento na identificação dos ácidos

presentes no petróleo, os resultados serão apresentados de acordo com o método de fracionamento utilizado em cada parte do trabalho.

4.4.1 Cromatografia em Coluna Aberta (CCA) Utilizando Sílica como Adsorvente

A **Figura 16** apresenta o cromatograma geral obtido de acordo com os compostos ácidos encontrados. O número de carbono e a classificação quanto a cadeia carbônica, foram identificados conforme a **Tabela 6** adaptado por CLEMENTE e FEDORAK (2004). O cromatograma está ampliado e dividido em partes para apresentar regiões e os respectivos íons das onde foram identificados maior número de compostos cíclicos.

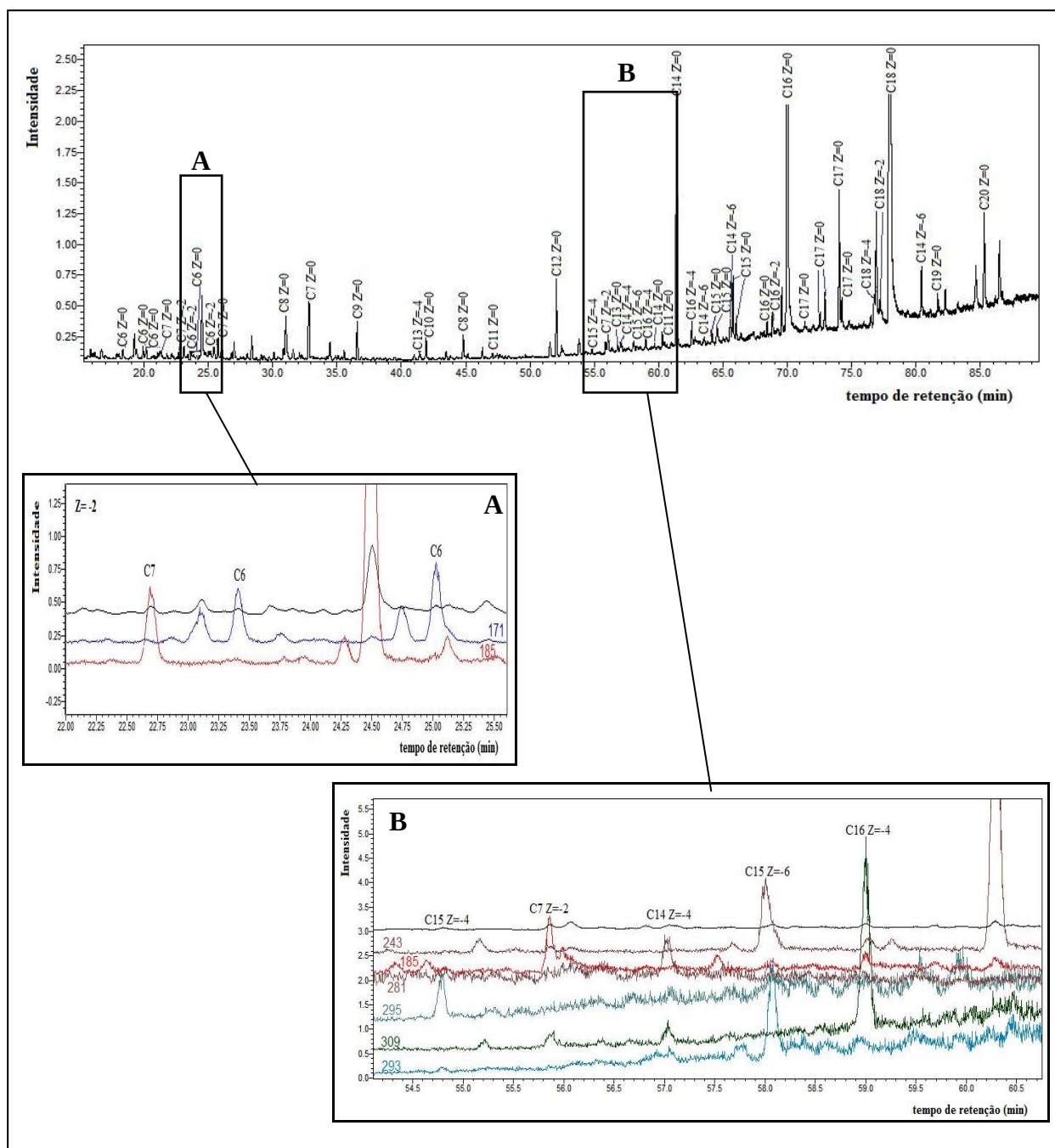


Figura 16: Cromatograma geral com varredura de todos os íons referentes a $Z=0$ até $Z=-6$, obtidos por GC/MS da fração ácida proveniente do experimento com 5 g de sílica (Condição A) em coluna aberta sob pressão atmosférica.

Devido à complexidade da amostra, a distribuição percentual dos ácidos encontrados foi a melhor opção para avaliar os compostos na amostra. A **Figura 17** apresenta a distribuição dos compostos ácidos conforme a sua classificação em relação ao número de carbonos. A tabela referente à **Figuras 17** em termos de percentual de ácidos para cada quantidade de carbono e compostos cíclicos e acíclicos encontram-se na **Tabela 11**. Ao avaliar a distribuição dos ácidos nas amostras fracionadas com cinco e dez gramas de sílica, nota-se grande similaridade entre os compostos encontrados nas duas condições experimentais, porém o experimento com 5 g não apresentou compostos com 13 carbonos e dois ciclos como a amostra com 10 g. Quando avaliamos a área total dos compostos ácidos e quantidade de compostos presentes em cada um dos experimentos verifica-se que há um decréscimo à medida que aumenta o número de ciclos.

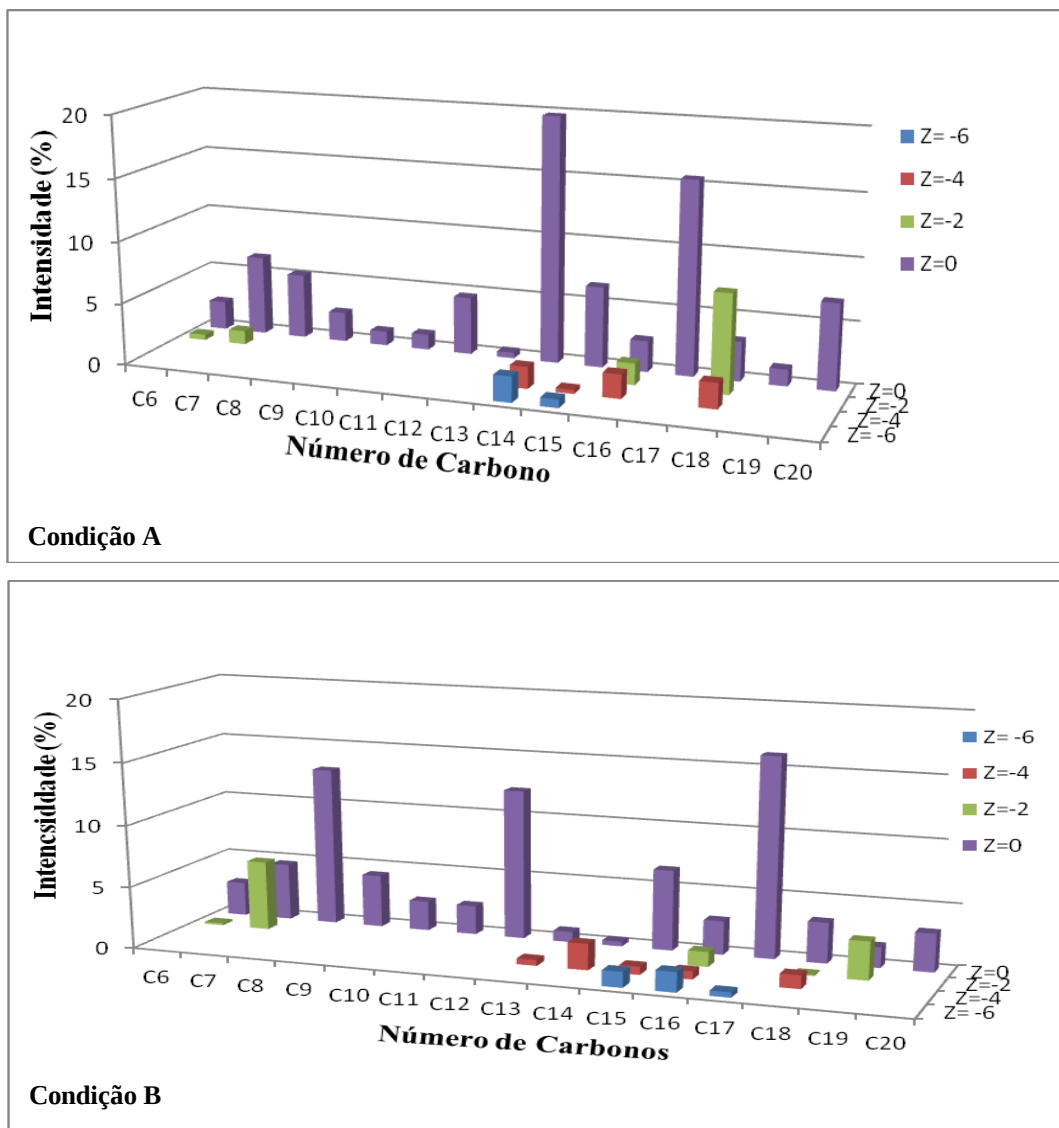


Figura 17: Distribuição de ácidos carboxílicos no fracionamento de coluna aberta nas condições A (5 g de sílica) e B (10 g de sílica).

Tabela 11: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos. Fracionamento de coluna aberta na Condição A (5 g de sílica) e Condição B (10 g de sílica).

QC *	Condição A (5 g de sílica)				Condição B (10 g de sílica)			
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6
C6	2,3	0,4	-	-	2,8	0,2	-	-
C7	6,4	1,1	-	-	4,6	5,7	-	-
C8	5,2	-	-	-	12,9	-	-	-
C9	2,4	-	-	-	4,3	-	-	-
C10	1,1	-	-	-	2,4	-	-	-
C11	1,2	-	-	-	2,4	-	-	-
C12	4,7	-	-	-	12,2	-	-	-
C13	0,5	-	-	-	0,9	-	0,5	-
C14	19,8	-	1,8	2,1	0,4	-	2,1	-
C15	6,5	-	0,3	0,7	6,5	-	0,7	1,3
C16	2,5	1,7	1,9	-	2,7	1,2	0,6	1,6
C17	15,6	-	-	-	16,2	-	-	0,4
C18	3,2	7,9	2,1	-	3,3	0,1	1,1	-
C19	1,3	-	-	-	1,7	3,1	-	-
C20	6,9	-	-	-	3,1	-	-	-

*Quantidade de Carbono.

Em trabalho de LEWIS *et al.* (1999) foi observado que quanto maior o caráter ácido, maior o tempo de retenção em coluna de sílica. Sabendo que compostos com cadeia carbônica mais curta apresentam geralmente maior acidez e maior polaridade, esperava-se que houvesse uma maior retenção dos compostos ácidos com 6 a 10 átomos de carbono, porém aparentemente não existem diferenças significativas entre as duas condições experimentais estudadas.

4.4.2 Cromatografia Líquida Preparativa sob Alta Pressão Utilizando Sílica como Adsorvente (CLP – Sílica)

Nos experimentos realizados em CLP - sílica a quantidade de compostos e a área variaram a conforme as variáveis em cada condição experimental aplicada. Compostos contendo enxofre, nitrogênio e/ou anéis aromáticos podem competir com os compostos ácidos pelos sítios ativos de adsorção dos adsorventes polares. Esse fenômeno irá influenciar no resultado final de caracterização da fração de resinas (SILVA, 2007). Os resultados da normalização de área em percentual relacionando todos os experimentos e a classificação conforme as cadeias dos ácidos estão descritos na **Tabela 12**.

A **Figura 18** apresenta a distribuição percentual dos ácidos de acordo com o número de carbonos e número de ciclos para cada experimentos, realizado por CLP – sílica para a amostra de petróleo estudada neste trabalho.

Tabela 12: Distribuição percentual de acordo com a cadeia dos ácidos nos experimentos.

Experimentos	Z=0 (%)	Z=-2 (%)	Z=-4 (%)	Z=-6 (%)
1	72,41	13,94	13,65	-
2	76,11	15,78	-	8,11
3	82,05	13,50	4,45	-
4	74,45	10,96	8,94	5,64
5	93,21	6,79	-	-
6	76,93	13,81	9,26	-
7	78,57	15,29	6,13	-
8	92,27	4,69	0,90	2,14
9	94,36	2,19	1,77	1,68

A **Tabela 12** demonstra que a grande maioria dos ácidos são lineares com $Z = 0$ e que menos de 40 % da área é destinada a compostos cíclicos. Somente os experimentos 2, 4, 8 e 9 apresentaram compostos com três ciclos ($Z = -6$), mas todos os experimentos possuem compostos com um ciclo ($Z = -2$).

Ao aumentar a razão de amostra em relação à quantidade de adsorvente em $3,94 \times 10^{-2}$, $6,61 \times 10^{-2}$ e $8,94 \times 10^{-2}$ (m/m) nos experimentos 1, 3, 2 respectivamente (**Tabela 4**, pág. 45), há uma maior distribuição de ácidos lineares de cadeia curta nos experimentos com menor quantidade de amostra. A distribuição dos ácidos em cada amostra é apresentada de forma desigual mostrando que embora o experimento 2 apresente compostos com três ciclos, não apresenta compostos com dois ciclos ($Z = -4$).

Os ácidos acíclicos estão distribuídos entre 6 e 20 átomos de carbonos. Já os compostos com um ciclo estão presentes principalmente em ácidos com 6, 7 e 8 átomos de carbono e os compostos com dois ciclos estão distribuídos a partir de dez átomos de carbono. A condição 3 apresenta a maior variedade de compostos ácidos (C12 à C19 com exceção do C17), assim como maior diversidade de ácidos que as demais condições experimentais (experimento 1 e 2).

Assim pode-se afirmar que o aumento na eluição dos compostos saturados (Figura 9) influenciou a retenção dos compostos ácidos deixando-os mais preso na coluna.

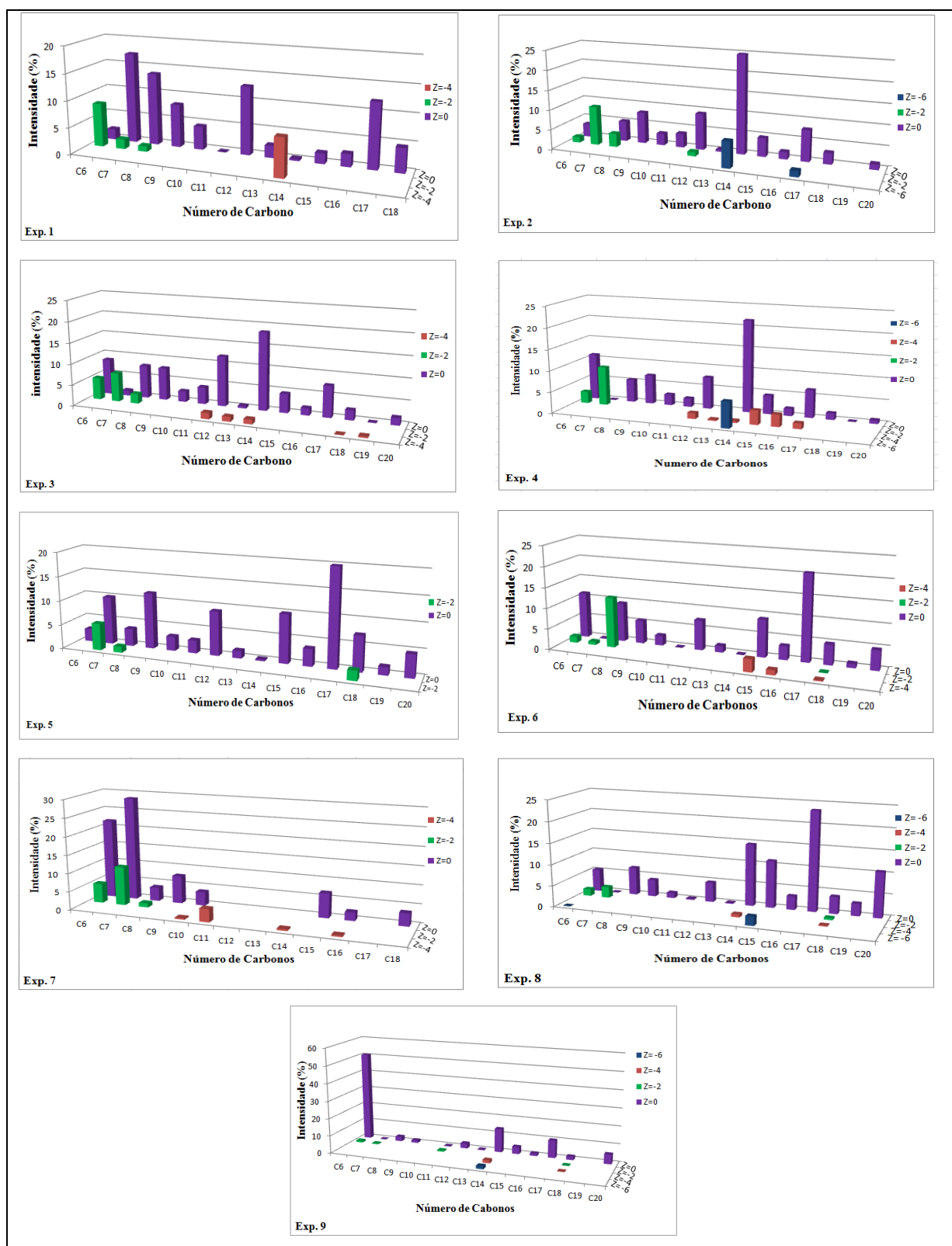


Figura 18: Distribuição de compostos ácidos de cada experimento, utilizando sílica como fase estacionária. Condições experimentais da **Tabela 4**.

O aumento na concentração de benzeno na segunda fração (aromáticos) foi responsável pelo aumento em massa da fração de aromáticos, porém junto com estes hidrocarbonetos também houve claramente a eluição de alguns compostos ácidos. Isso pode ser observado nos gráficos da **Figura 18** que apresenta os experimentos 4 e 5. O experimento 4, que usou a menor proporção de benzeno, obteve a maior recuperação de ácidos cíclicos demonstrando que estes compostos ácidos poderiam estar sendo eluídos na fração 2 junto com os compostos aromáticos devido a concentração alta de benzeno, deduzindo-se que a força do solvente desloca ácidos já na fração de aromáticos.

Porém ao aumentar a quantidade de solvente de 15 para 25 mL de solução hexano/benzeno (1:9 v/v) nos experimentos 5 e 6, respectivamente, ocorre um aumento na distribuição de compostos ácidos com o aparecimento de compostos com dois ciclos. Estes compostos correspondem a menos de 5% do total dos compostos ácidos encontrados na amostra, não significativos para a avaliação final do processo.

Os experimentos 6 e 7 estudaram o aumento do fluxo de 0,5 para 1 mL. min⁻¹, respectivamente. Em fluxo de 1 mL min⁻¹ existe menor quantidade de ácidos com Z igual a zero, principalmente com mais de 10 carbonos. Porém pequena quantidade de compostos com 10 e 11 carbonos e Z igual a -4 (dois ciclos) estão presentes. O aumento da vazão pode ocasionar uma eluição dos compostos por arraste e não por força do solvente proporcionando uma maior retirada de compostos ácidos com frações anteriores.

Ao aumentar o tamanho da coluna, experimentos 1 e 8 todos os compostos lineares de C6 a C20 são eluídos. Ácidos com 14, 15 e 17 átomos de carbono em relação ao experimento 1 e Z igual a zero são eluídos em maior intensidade em relação aos demais. Porém ácidos com cadeias cíclicas estão presentes em baixíssimas intensidades, como pode ser visualizados no experimento 8, devido ao aumento dos demais ácidos lineares.

Uma comparação mais detalhada entre estes dois experimentos (1 e 8) pode ser vista na **Tabela 13**, onde se tem a área para cada valor de Z e de número de carbonos. A área total obtida no experimento 1 é maior que obtido no experimento 8 (cerca de 1,8 vezes). A maior quantidade de fase implica em maior adsorção de compostos polares na coluna de sílica, demandando um maior tempo de eluição dos compostos ácidos na coluna, com isso podendo acarretar em maiores perdas de ácidos por adsorção irreversível.

Tabela 13: Quantidade de carbono e área de cada Z para ácidos naftênicos. Fracionamento em coluna líquida preparativa utilizando sílica como adsorvente, coluna de 30 cm no Exp. 1 e Exp. 8 coluna de 50 cm. Nas condições experimentais de razão amostra/adsorvente no Exp. 1 de $3,94 \times 10^{-2}$ (m/m) e Exp. 8 de $3,35 \times 10^{-2}$ (m/m), razão de benzeno/hexano 0,47 (v/v), vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e volume do para cada fração de 15 mL.

Q C *	Experimento 1			Experimento 8			
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6
C6	1051252	201910	-	136070	41670	-	-
C7	430445	353648	-		66071	-	-
C8	334675	25039	-	168565	-	-	-
C9	199613	-	-	102611	-	-	-
C10	108220	-	-	31802	-	-	-
C11	-	-	-	7337	-	-	-
C12	313332	-	-	118678	-	-	-
C13	55958	-	-	5168	-	-	-
C14	8292,72	-	568474	370625	-	17648	54149
C15	48122	-	-	281503	-	-	-
C16	58382,74	-	-	81072,3	-	-	-
C17	296062	-	-	592755	-	-	-
C18	111667,7	-	-	101512,7	11291,22	5112,82	-
C19	-	-	-	73321	-	-	-
C20	-	-	-	268861	-	-	-
A T**	4165093,2			2535823			

*Quantidade de carbono. **Área total.

Para uma melhor visualização de valores percentuais para cada Z obtido em cada experimento as **Tabelas 14 a 18**, mostram os valores de quantidade de carbono e percentual da área.

Tabela 14: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 1 (%)			Experimento 2 (%)		
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=0	Z=-2	Z=-6
C6	2,0	8,2	-	3,4	1,4	-
C7	17,1	1,8	-	-	9,9	-
C8	13,7	1,0	-	5,2	3,4	-
C9	8,1	-	-	8,0	-	-
C10	4,4	-	-	3,0	-	-
C11	-	-	-	3,5	-	-
C12	12,8	-	-	9,2	1,1	-
C13	2,3	-	-	0,5	-	-
C14	0,3	-	7,2	24,7	-	6,6
C15	2,0	-	-	4,7	-	-
C16	2,4	-	-	1,8	-	-
C17	12,1	-	-	7,9	-	1,5
C18	4,6	-	-	2,8	-	-
C20	-	-	-	1,4	-	-

Tabela 15: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 3 (%)			Experimento 4 (%)			
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6
C6	8,6	5,3	-	11	2,8	-	-
C7	1,2	6,9	-	-	9,2	-	-
C8	7,9	2,3	-	5,4	-	-	-
C9	7,8	-	-	6,9	-	-	-
C10	2,6	-	-	2,6	-	-	-
C11	4,0	-	-	2,0	-	-	-
C12	11,9	-	1,5	7,6	-	1,4	-
C13	0,6	-	1,1	-	-	0,3	-
C14	18,4	-	1,1	21,6	-	0,5	6,2
C15	4,5	-	-	4,4	-	3,3	-
C16	1,7	-	-	1,7	-	2,9	-
C17	7,5	-	-	6,5	-	1,3	-
C18	2,3	-	0,1	1,5	-	-	-
C19	-	-	0,4	-	-	-	-
C20	1,7	-	-	0,8	-	-	-

Tabela 16: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 5 (%)		Experimento 6 (%)		
	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2	Z=-4
C6	2,6	-	11,2	1,5	-
C7	10	5,6	-	0,8	-
C8	3,6	1,3	9,5	12,1	-
C9	11,6	-	5,6	-	-
C10	3,0	-	2,4	-	-
C11	2,6	-	-	-	-
C12	9,1	-	7,3	-	-
C13	1,5	-	1,6	-	-
C14	0,3	-	0,0	-	-
C15	9,9	-	9,1	-	3,0
C16	3,6	-	3,3	-	1,2
C17	19,9	-	20,6	-	-
C18	7,2	2	4,8	0,1	0,2
C19	1,6	-	1,0	-	-
C20	4,6	-	4,7	-	-

Tabela 17: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 7 (%)			Experimento 8 (%)			
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6
C6	21,8	5,4	-	5,4	1,6	-	-
C7	28,5	10,7	-	0,0	2,6	-	-
C8	3,8	1,1	-	6,6	-	-	-
C9	7,7	-	-	4,0	-	-	-
C10	3,8	-	0,4	1,3	-	-	-
C11	-	-	3,6	0,3	-	-	-
C12	-	-	-	4,7	-	-	-
C13	-	-	-	0,2	-	-	-
C14	-	-	0,5	14,6	-	0,7	-
C15	6,7	-	-	11,1	-	-	2,1
C16	2,3	-	0,4	3,2	-	-	-
C17	-	-	-	23,4	-	-	-
C18	3,5	-	-	4,0	0,4	0,2	-
C19	-	-	-	2,9	-	-	-
C20	-	-	-	10,6	-	-	-

Tabela 18: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 9 (%)			
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6
C6	50,6	1,0	-	-
C7	0,0	0,4	-	-
C8	2,6	-	-	-
C9	1,5	-	-	-
C10	-	-	-	-
C11	0,2	0,7	-	-
C12	2,9	-	-	-
C13	0,2	-	-	-
C14	13,5	-	1,7	1,7
C15	4,1	-	-	-
C16	1,4	-	-	-
C17	10,0	-	-	-
C18	1,9	0,1	0,1	-
C19	-	-	-	-
C20	5,5	-	-	-

*Quantidade de carbono.

4.4.3 Cromatografia Líquida Preparativa Sob Alta Pressão Utilizando Sílica Funcionalizada com Cianopropil como Adsorvente (CLP – Cianopropil)

A **Figura 19** apresenta a distribuição dos ácidos por número de anéis e de átomos de carbono na molécula, para cada experimento realizado por CLP – cianopropil que serão discutidos.

Os ensaios realizados em cromatografia em coluna preparativa com fase estacionária de sílica funcionalizada com cianopropil, a quantidade de compostos e a área variam conforme as variáveis em cada condição experimental aplicada. Os experimentos 2 e 3 estudaram o aumento da vazão de 0,25 para 0,5 mL min⁻¹. Em vazão de 0,5 mL min⁻¹ existe maior quantidade de ácidos com Z= -2 (um ciclo), principalmente com 6, 7 e 14 a 19 carbonos. Porém pequena quantidade dos compostos com 13 carbonos com Z= -6 (três ciclos) e Z= -4 (dois ciclos) estão presentes só no experimento 2. Sabe-se que quanto menor a cadeia carbônica dos ácidos maior a sua acidez e maior a adsorção dos mesmos na sílica funcionalizada com cianopropil. O aumento da vazão pode ocasionar uma eluição dos compostos por arraste e não por força do solvente proporcionando uma maior recuperação de compostos maiores em relação ao Z.

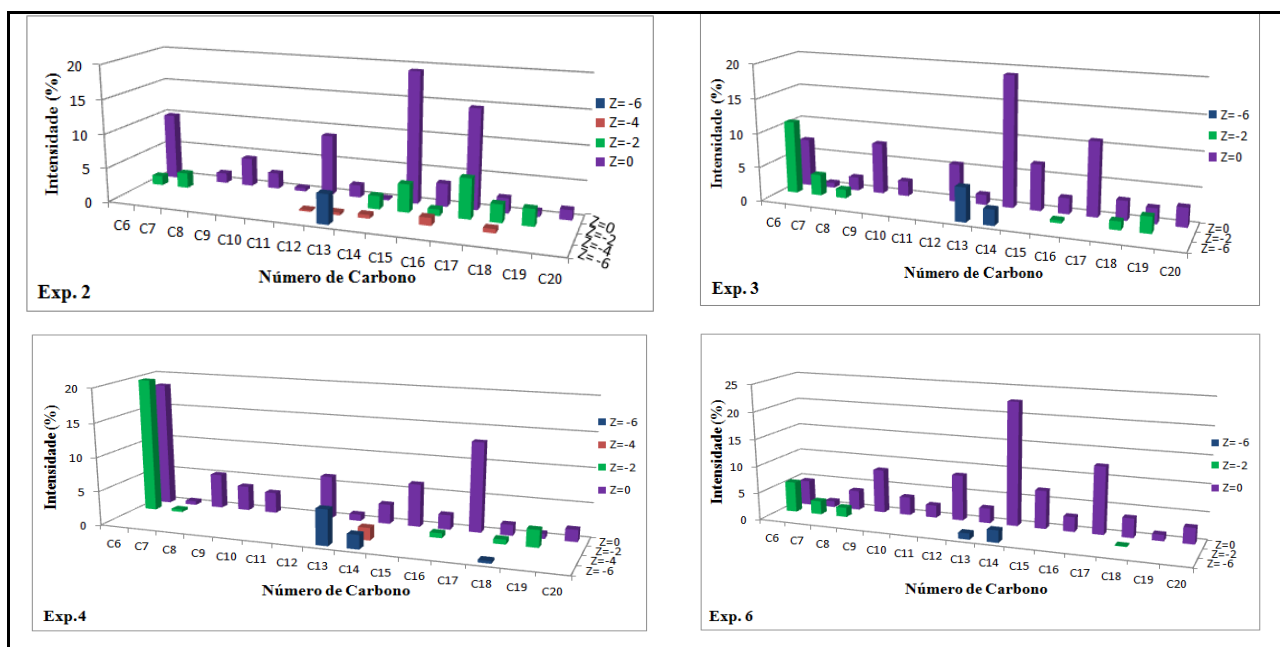


Figura 19: Distribuição de compostos ácidos naftênicos no processo de CLP para cada experimento, utilizando sílica funcionalizada com cianopropil como fase estacionária. Condições experimentais da **Tabela 5**.

Com o aumento do volume dos solventes utilizados nos experimentos 3 e 4 mostrou diferenças significativas, aumentando a eluição do composto de 6 carbonos com $Z=0$ e $Z=-2$ (um ciclo) nestas condições de 15 a 30 mL. Apesar ter uma maior quantidade de solvente para eluição dos analitos, o solventes tiveram força suficiente para eluir os compostos de 6 carbonos adsorvidos na coluna, devido à força mecânica e não por arraste.

A variação no aumento do tamanho da coluna, dos experimentos 2 e 6 não apresentou diferença na distribuição dos compostos lineares de C6 a C20, os quais foram eluídos nas duas colunas. Entretanto os ácidos com 9, 12, 14 e 17 átomos de carbono e $Z=0$ apresentou maior intensidade em relação aos demais, quando foi usada a coluna de 50 cm já coluna de 30 cm, os ácidos com 6, 12, 15 e 17 átomos de carbono apresentaram maior área. Porém ácidos com cadeias cíclicas estão presentes em baixíssimas concentrações em relação aos compostos lineares, apresentando assim uma quantidade significativa de compostos com $Z=-2$ e $Z=-6$ na coluna de 30 cm.

Para uma melhor compreensão dos valores percentuais para cada Z obtido em cada experimento as **Tabela 19** e **20**, mostram os valores de quantidade de carbono e percentual da área.

Tabela 19: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 2 (%)				Experimento 3 (%)		
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6	Z=0	Z=-2	Z=-6
C6	9,87	1,38	-	-	7,1	10,7	-
C7	-	2,24	-	-	0,7	3,1	-
C8	1,48	-	-	-	2,0	1,3	-
C9	4,19	-	-	-	7,5	-	-
C10	2,33	-	-	-	2,2	-	-
C11	0,49	-	-	-	-	-	-
C12	8,82	-	0,241	-	5,6	-	-
C13	1,82	-	0,392	4,34	1,5	-	5,0
C14	0,27	1,9	0,544	-	19,1	-	2,3
C15	19,26	4,1	-	-	6,8	-	-
C16	3,39	1,0	1,139	-	2,3	0,4	-
C17	14,63	5,9	-	-	10,8	-	-
C18	2,22	2,6	0,604	-	2,9	1,3	-
C19	0,82	2,5	-	-	2,3	2,4	-
C20	1,48	-	-	-	2,8	-	-

Tabela 20: Quantidade de carbono e percentual da área do pico de cada Z para ácidos naftênicos.

Q C *	Experimento 4 (%)				Experimento 6 (%)		
	Z=0	Z=-2	Z=-4	Z=-6	Z=0	Z=-2	Z=-6
C6	18,4	19,8	-	-	4,6	5,7	-
C7	0,6	0,4	-	-	1,1	2,5	-
C8	5,1	-	-	-	3,6	1,7	-
C9	3,6	-	-	-	8,1	-	-
C10	3,1	-	-	-	3,3	-	-
C11		-	-	-	2,3	-	-
C12	6,3	-	-	-	8,4	-	-
C13	0,9	-	-	5,2	2,8	-	1,1
C14	2,9	-	1,8	2,1	22,6	-	2,2
C15	6,3	-	-	-	7,0	-	-
C16	2,1	0,70	-	-	2,7	-	-
C17	13,1	-	-	-	12,3	-	-
C18	1,6	0,70	-	0,4	3,5	0,1	-
C19	0,7	2,54	-	-	1,1	-	-
C20	1,8	-	-	-	2,9	-	-

*Quantidade de carbono.

4.5 Considerações Finais Sobre Análise de Ácidos em Cromatografia Líquida Preparativa

A CLP mostrou-se uma alternativa eficiente para a eluição de compostos ácidos presente na amostra de petróleo, quando comparadas com CCA, comprovando suas vantagens a CLP apresenta menor tempo na preparação das amostras e menor quantidade de solvente e adsorvente em relação a mesma.

A separação dos compostos apresentou-se de forma satisfatória tanto no rendimento gravimétrico quanto na caracterização dos compostos ácidos com um, dois e três ciclos na estrutura. Notou-se semelhança entre os compostos encontrados nos dois métodos de fracionamento. Porém de um modo geral a CLP permitiu identificação de um número maior de compostos que a CCA. Quando se utiliza uma maior quantidade de sílica, em função deste composto ser muito polar, tem-se maior adsorção de compostos polares e, consequentemente, maior retenção na coluna.

O fracionamento realizado com sílica funcionalizada com cianopropil também apresentou compostos semelhantes à sílica, porém em menor quantidade, há maior incidência de compostos com Z= -6 que para as amostras fracionadas em colunas de sílica.

Sabendo que as frações de saturados e aromáticos foram eluídos em grande quantidade pode ter eluídos mais composto linear e deixado transparecer mais compostos cíclicos.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Com os dados alcançados neste trabalho, podem-se elaborar as seguintes conclusões:

1- Comparação da CLP com a CCA sílica como fase estacionária:

O método CLP apresentou resultados satisfatórios e comparáveis à CCA e ao procedimento usado pela Petrobras para elaborar a ficha técnica da amostra de petróleo analisada. Desta forma, o procedimento pode ser aplicado sem perdas e usando as vantagens já conhecidas da CLP que são o uso de menores quantidades de solventes e adsorventes, trabalho automatizado, e possibilidade de análise em vazão das frações eluídas. Além disso, pequenos ajustes destas variáveis podem trazer graves benefícios ao procedimento como um todo.

2- Comparação entre o procedimento de CLP usando sílica e sílica funcionalizada com cianopropil como fases estacionárias:

As fases estacionárias utilizadas apresentaram bons resultados para a separação dos compostos. A fase de sílica funcionalizada com cianopropil apresentou uma grande quantidade de ácidos de cadeia curta devido à característica da fase não apresentar uma adsorção irreversível de compostos mais polares.

3- Extração em Fase Sólida (SPE) para os Ácidos Naftênicos:

O *clean-up* da fração de resinas apresentou-se de maneira satisfatória para a separação dos ácidos dos demais compostos presentes na fração, resultando em uma fração menos complexa e permitindo a sua análise e identificação segundo o número de anéis e número de carbonos por GC/MS.

4- GC/MS Aplicado aos Ácidos naftênicos:

A derivatização empregando MTBDSTFA facilitou na análise cromatográfica (GC/MS) dos ácidos naftênicos, seja pela diminuição da polaridade ou mesmo pela fragmentação diferenciada obtida no sistema de detecção por espectrometria de massas. O método analítico utilizado GC/MS apresentou-se adequado para identificação dos ácidos carboxílicos, especialmente pela possibilidade de usar os modos SIM e SCAN, que permitem a identificação das classes de compostos isolados facilitando a sua quantificação.

5- *Conclusões Finais:*

Em relação ao procedimento analítico como um todo, concluiu-se que é possível caracterizar a fração ácida de uma amostra de petróleo com as características deste estudo, de uma forma bastante reprodutiva e eficiente usando a técnica de CLP com sílica seguida de SPE para o isolamento dos ácidos, derivatização dos mesmos com MTBDSTFA e posterior análise por GC/MS. A opção pela sílica no primeiro passo deve-se a operacionalidade do processo, ao menor custo e também os resultados obtidos com sílica funcionalizada com cianopropil e sílica foram semelhantes, não justificando o uso de um adsorvente mais caro.

*SUGESTÃO PARA TRABALHOS
FUTUROS*

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Realizar a cromatografia líquida preparativa com a adição de um fluido supercrítico para auxiliar na recuperação dos compostos com menor quantidade de solvente orgânico;
- Acoplar colunas em série para o *clean-up* das resinas;
- Avaliar o fracionamento dos ácidos naftênicos com cromatografia líquida preparativa utilizando outros tipos de fases estacionárias em série;
- Analisar ácidos obtidos das amostras de petróleo através da cromatografia líquida preparativa, via cromatografia bidimensional abrangente (GC x GC), acoplada ao espectrômetro de massas de tempo de voo (TOF/MS);
- Estudar o efeito da temperatura no fracionamento;
- Determinação da porosidade do leito.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M. Molecular components-based representation of petroleum fractions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, p. 410-420, 2011.

BARROW, M. P.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; DERRICK, P. J. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples, *Energy & Fuels*, 23, p. 2592-2599, 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.

CAMPOS, M. C. V.; OLIVEIRA, E. C.; SANCHES FILHO, P. J.; 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, 95-105, 2006.

CASTRO, M. D. L.; VALCÁRCEL, M.; TENA, M. T. **Physico-chemical properties of supercritical fluids analytical supercritical fluid extration**, chap. 2, Springer, Germany, 1994.

CASTRO, L. V.; VAZQUEZ, F. Fractionation and characterization of mexican crude oils. *Energy & Fuels*, 23, p. 1603-1609, 2009.

CATÁLOGO da PHENOMENEX: Cromatography Product Guide: HPLC, GC e SPE 10/11.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos

de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química. Nova*, vol. 31, no. 6, 1371-1377, 2008.

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, 117-128, 2004.

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

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**, São Paulo, Editora UNICAMP, 2006.

CRITTENDEN, J. C.; SANONGRAJ, S.; BULLOCH, J. L.; HAND, D. W; ROGERS, T.; SPETH, T. F.; ULMER, M. Correlation of Aqueous-Phase Adsorption Isotherms. *Environmental Science Technology*, 33, 2926-2933, 1999.

CURIALE, J. A.; FROLOV, E. B. Occurrence and origin of olefins in crude oils. A critical review. *Organic Geochemistry*, 29, 397 408, 1998.

DAMSTÉ, J. S. S.; WHITE, C. M.; GREEN, J. B.; LEEUW, J. W. Organosulfur compounds in sulfur-rich rasa coal. *Energy & Fuels*, 13, 728-738, 1999.

DE CONTO, J. F.; NASCIMENTO, J. S.; DE SOUZA, D. M. B.; DA COSTA, L. P.; EGUES, S. M. S.; FREITAS, L. S. BENVENUTTI, E. V. Solid phase extraction of petroleum carboxylic acids using a functionalized alumina as stationary phase. *Jornal of Separation Science*, 35, 1044-1049, 2012.

FAN, TSENG-PU. Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 5, 371-375, 1991.

FARCASIU, M. Fractionation and structural characterization of coal liquids. *Fuel*, 56, 9-14, 1977.

FOSCHIERA, J. L. **Modificação da superfície de sílica gel com grupos aromáticos para aplicação na pré-concentração de compostos fenólicos em meio aquoso**, Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1999.

FUHR, B. J.; HAWRELECHKO, C.; HOLLOWAY, L. R.; HUANG, H. Comparison of bitumen fractionation methods. *Energy & Fuels*, 19 (4), 1327-1329, 2005.

GIAROLA, V. M. **Ressonância de plásmons de superfície aplicada ao desenvolvimento de sistemas arborescentes hemocompatíveis**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, MG, Brasil, 2007.

GLOCKNER, G. **Polymer characterization by liquid chromatography** – Journal of Chromatography Library. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlim, V. 34, 1980.

GOMES, K. K. P. Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção. Tese de Doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

GONZÁLES, G e MIDDEA, A. Efeito de Resinas e Asfaltenos sobre as Propriedades Superficiais de Partículas de Quartzo, Feldspato e Calcita, Comunicação Técnica SECRES-023/87, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 1987.

GREEN, J. B.; STIERWALT, B. K.; THOMSON, J. S.; TREESE, C. A.; Rapid isolation of carboxylic acids from petroleum using high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 57, 2207-2211, 1985.

GRUBER, L. D. A. **Estudo de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de Extração e Análise Cromatográfica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2009.

HAN, X.; SCOTT, A. C.; FEDORAK, P. M.; BATAINEH, M.; MARTIN, J. W. Influence of molecular structure on the biodegradability of naphthenic acids; *Environmental Science Technology*, 42, 1290-1295, 2008.

HARRIS, B.L. Adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 46 (1), 64-72, 1954.

HEGAZI, A. H.; ANDERSSON, J. T. Limitations to GC-MS determination of sulfur containing polycyclic aromatic compounds in geochemical, petroleum and environmental investigations. *Energy & Fuels*, 21, 3375-3384, 2007.

HOSTETTMANN, K.; HOSTETTMANN, M.; MARTSTON, A. **Preparative Chromatography Techniques**. Berlin, Springer, 1986.

ISLAS-FLORES, C. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C., Comparisons between open column chromatography and hplc sara fractionations in petroleum. *Energy & Fuels*, 19, 2080-2088, 2005.

JADA, A.; SALOU, M. Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 33, 185-193, 2002.

JEWELL, D. M.; WEBER, J. H.; BUNGER, J. W.; PLANCHER, H.; LATHAM, D. R. Ion-exchange, coordination and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Analytical Chemistry*, 44 (8), 1391-1395, 1972.

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. *Analytical Chemistry*, 73, 703-707, 2001.

JOHN, W. P. ST.; 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, 241-251, 1998.

KHARRAT, A. M.; ZACHARIA, J.; CHERIAN, V. J.; ANYATONWU, A. Issues with Comparing SARA Methodologies. *Energy & Fuels*, 21, 3618-3621, 2007.

LAREDO, G. C.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVAREZ, R. E.; CASTILLO, J. J.; CANO, J. L. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery. *Energy & Fuels*, 18, 1687-1694, 2004.

LEWIS, K. R., DAANE, M. L., SCHELLING, R. Processing corrosive crude oils. *International Congress Corrosion '99*, artigo 377, p. 10, São Paulo, Brasil, 1999.

LI, N.; MA, X.; ZHA, Q.; SONG, C. Analysis and comparison of nitrogen compounds in different liquid hydrocarbon streams derived from petroleum and coal. *Energy & Fuels*, 24, 5539-5547, 2010.

LI, Y.; DENG, X.; YU, W. Group-type analyses of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry: analyses of aromatics by ring number of liaohu vacuum gas oil, coker gas oil and heavy cycle oil. *Fuel*, 17 (4), 211-284, 1998.

LOCHTE, H. L. Petroleum acids and bases. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (11), 2597-2601, 1952.

LOUGH, W. J.; WAINER, I. W. **High performance liquid chromatography fundamental principles and practice**, Reino Unido, Chapman & Hall, 1996.

LOURENÇO, J. **Preparação e caracterização de fases estacionárias de dimetil-metil-fenil siloxano sobre sílica para cromatografia líquida de alta eficiência**. Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado, Campinas, 2005.

MALVESTI, A. L.; MIGNONII, M. L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Química Nova*, 32, 1491-1494, 2009.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 1 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2005.

MELO, E. M. **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

MILLER'S, disponível em: <http://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table>, consultado em 20/04/2012.

MOLINA, D. V.; URIBE, U. N.; MURGICH, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils, *Fuel*, 89, 185-192, 2010.

MORALES, M. G.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; BOZA, F. M.; GALLEGOS, C.; GONZÁLEZ, N.; GONZÁLEZ, O.; MUÑOZ, M. E. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified betumen. *Fuel*, 83, p.31-38, 2004.

MOREIRA, E. M., PEREIRA, C. G.; BORGES, M. B. Craqueamento catalítico fluido de GOP cabiúnas desnitrificado: o impacto da redução de nitrogenados na carga no desempenho do FCC. *Boletim Técnico Petrobras*, 45, 274-283, 2002.

OLIVEIRA, E. C. **Estudo de compostos nitrogenados em frações do petróleo**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. V.; LOPES, A. S. A.; VALE, M. G. R.; CARAMÃO, E. B.; Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues, *Journal of Chromatography A*, 1027, 171-177, 2004.

PASADAKIS, N.; GAGANIS, V.; VAROTSIS, N. Accurate determination of aromatic groups in heavy petroleum fractions using HPLC-UV-DAD. *Fuel*, 80, 147-153, 2001.

PERRETTI, G.; MOTORI, A.; BRAVI, E.; FAVATI, F.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P. Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters. *Journal of Supercritical Fluids*, 40, 349-353, 2007.

PERRONE, R. C. **Introdução à refinação de Petróleo**. Petrobrás, Petróleo Brasileiro S.A. Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisa de petróleo (CENAP), 1965.

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, 2869-2874, 2007.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, F. I. C. S. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova*, 24, 68-76, 2001.

RADKE, M.; WILLSCH, H.; WELTE, D. H. Class separation of aromatic compounds in rock extracts and fossil fuels by liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 56, 2538-2546, 1984.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions. ASTM Stock Number: MNL50**, 2 ed., USA, Philadelphia, 2005.

ROCHA, N. O.; GONZÁLEZ, G.; VAITSMAN, D. S. Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas, *Química Nova*, 21, 11-15, 1998.

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

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

RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M.; SASSMAN, S.; WATKINS, L. M. Isolation and characterization of the saturate and aromatic fractions of a maya crude oil. *Energy & Fuels*, 14, 839-844, 2000.

SCHORLING, P. C.; KESSEL, D. G.; RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, p. 8, 1999.

SCHUT, P. **Efeito de ácidos naftênicos na corrosão eletrolítica de aços para dutos de petróleo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

SCOTT, A. C.; WHITTAL, R. M.; FEDORAK, P. M. Coal is a potential source of naphthenic acids in groundwater, *Science of the Total Environment*, 407, 2451-2459, 2009.

SHI, Q.; HOU, D.; CHUNG, K. H.; XU, C.; ZHAO, S.; e ZHANG, Y. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-Ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 24, 2545-2553, 2010.

SILVA, J. P. **Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining. *British Corrosion Journal*, 34, 125-131, 1999.

SRIPADA, M. G.; ANDERSSON, J. T. Liquid chromatographic properties of aromatic sulfur heterocycles on a Pd(II)-containing stationary phase for petroleum analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 735-741, 2005.

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, 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, 312-319, 1986.

SZKLO, A. S. **Fundamentos da Engenharia**, Rio de Janeiro, Interciência, 2005.

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. e BARRAGAN, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2004.

TÔRRES, A. C. B. **Cromatografia líquida de alta eficiência: Revisão de literatura**. Tese de Doutorado Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

VALENTE, A. L. P.; COLLINS, C. H.; MANFREDI J. E. Conceitos básicos de cromatografia líquida de alta eficiência, *Química Nova*, 103-109, 1983.

WALLACE, D.; HENRY, D.; PONGAR, K.; ZIMMERMAN, D. Evaluation of some open column chromatographic methods for separation of bitumen components. *Fuel*, 66, 44-50, 1987.

WAN, QIAN-HONG; RAMALEY, L.; GUY, R. Quadrupolar effects on the retention of aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 69, 4581-4585, 1997.

WILLSCH, H.; CLEGG, H.; HORSFIELD, B.; RADKE, M.; WILKES, H. Liquid chromatographic separation of sediment, rock, and coal extracts and crude oil into compound classes. *Analytical Chemistry*, 69, 4203-4209, 1997.

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

YOUNG, R. F.; ORR, E. A.; GOSS, G. G.; FEDORAK, P. M. Detection of naphthenic acids in fish exposed to commercial naphthenic acids and oil sands process-affected water. *Chemosphere* 68, 518-527, 2007.

YOUNG, R. F.; COY, D. L.; FEDORAK, P. M. Evaluating MTBSTFA derivatization reagents for measuring naphthenic acids by gas chromatography-mass spectrometry; *Analytical Methods*, 2, 765-770, 2010.