

# DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM ALCATRÃO DE CARVÃO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO ÁCIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS DO TIPO QUADRUPOLAR

Jefferson Costa Almeida<sup>1</sup>, Jaqueline Franciele de Carvalho Teles<sup>1</sup>, Juliana Macedo da Silva,  
Maria Elisabete Machado<sup>2</sup>, Elina Bastos Caramao<sup>12</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, Sergipe, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, [elina@ufrgs.br](mailto:elina@ufrgs.br);

## Resumo

O alcatrão é um líquido obtido pela degradação térmica do carvão mineral. Ele é uma mistura complexa, rica em hidrocarbonetos poliaromáticos, e em menores proporções, compostos contendo heteroátomos, como os nitrogenados (CN). Carbozóis e quinolinas são obtidos exclusivamente a partir do alcatrão do carvão e usados na produção de fármacos e corantes para a indústria. Métodos convencionais de isolamento de CN a partir do alcatrão envolvem uma série de etapas de extração, o que torna um processo demorado e caro. O objetivo desse trabalho foi usar um método simples de extração para separar os compostos nitrogenados em alcatrão e identificar esses compostos por GC×GC/qMS. O alcatrão foi obtido a partir da pirólise rápida do carvão mineral a 700°C. Para a extração ácida utilizou-se 0,2 g da amostra do alcatrão dissolvidos em 5 mL de diclorometano e extraiu-se 3 vezes com 2 mL com HCl 10%, os extratos ácidos foram combinados e o pH foi ajustado para 12. As bases foram regeneradas com 15mL de diclorometano (3 x 5mL) e evaporadas a 1mL à temperatura ambiente. O extrato obtido foi analisado por GC×GC/qMS, e os dados foram analisados utilizando os softwares Image e Excel™. Compostos pertencentes as classes quinolinas e benzoquinolinas foram identificados com boa separação cromatográfica, boa semelhança espectral e excelente relação sinal/ruído.

**Palavras-Chave:** carvão, pirólise, alcatrão, extração ácida, GCxGC/qMS

## 1. Introdução

Os compostos nitrogenados, nos combustíveis fósseis, apresentam-se como uma mistura complexa de hidrocarbonetos poliaromáticos, contendo principalmente um átomo de nitrogênio. São espécies heterocíclicas do tipo pirrólica e piridínica, embora aminas primárias também estejam presentes.

Os compostos nitrogenados em combustíveis fósseis e a sua especiação ainda é largamente desconhecida. A importância de se conhecer as estruturas químicas e quantidades de compostos nitrogenados reside no fato de que, na posse de tais informações, consegue-se desenvolver e aplicar com maior eficácia métodos de remoção e manipulação segura desses compostos em diferentes matrizes. Com isso, a otimização de técnicas de separação, identificação e quantificação desses compostos ganha grande destaque para que seja possível sua identificação nas mais variadas matrizes e para que os limites de detecção e quantificação de tais métodos sejam cada vez menores e contemplem um número maior de compostos em diferentes amostras [SILVIA, 2014]

O alcatrão é obtido a partir do carvão, um combustível fóssil, sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, que foram submetidos a uma série de processos biológicos, geoquímicos e geológicos [JINSHENG, 2009].

O alcatrão possui pouca solubilidade em água, pois ele é extremamente rico em compostos aromáticos, tais como hidrocarbonetos policíclicos, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno, e xilenos), além de hidrocarbonetos alifáticos. Grande parte desses componentes químicos presentes no alcatrão são tóxicos, chegando a ser cancerígenos ou mutagênicos.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de identificar compostos nitrogenados no alcatrão do carvão, empregando a extração ácida e a identificação dos compostos nitrogenados foi realizada por GC×GC/qMS.

### 1.1 Pirólise

Para a obtenção do alcatrão, o carvão pode ser submetido ao processo de pirólise, o qual envolve a destilação destrutiva de compostos orgânicos, na ausência de oxigênio. Os principais produtos gerados são resíduo sólido carbonáceo (coque ou *char*), líquido (alcatrão) e gases. O alcatrão pode ser refinado objetivando a produção de uma variedade de produtos químicos, e seu rendimento durante a carbonização corresponde a 2,5 – 4% em massa do carvão. Já os gases produzidos durante o processo têm seu principal uso como combustível [LADNER, 1988].

No processo de pirólise o material geralmente é aquecido entre 400 e 800 °C, as proporções dos subprodutos gerados

dependem do método de pirólise empregado (pirólise lenta ou carbonização, pirólise rápida e gaseificação), dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado [BRIDGWATER, 2014].

## 1.2 Extração

Devido aos baixos níveis de concentração dos compostos nitrogenados e do teor de complexidade das amostras, etapas de isolamento e fracionamento, de acordo com as características químicas dos interferentes e compostos de interesse, podem tornar-se necessárias para a determinação de nitrogenados em derivados de carvões.

Os hidrocarbonetos presentes em amostras de combustíveis prejudicam a detectabilidade dos compostos nitrogenados, em análises cromatográficas. Portanto, esses interferentes devem ser removidos afim de não prejudicar sua detecção e identificação.

A separação entre compostos nitrogenados de caráter neutro e básico é comumente efetuada através de etapas de pré-fracionamento da amostra. Nos compostos nitrogenados básicos podem ser separados através da extração ácida com utilização de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por exemplo; já os compostos neutros podem ser isolados através da ação de adsorventes como óxido de alumínio [MAO, 1995]. As técnicas de fracionamento são

morosas e, podem não proporcionar boa quantificação [ADAM, 2009]. Assim, técnicas mais simples, com baixo consumo de solventes, são preferíveis

## 1.3 Caracterização da amostra

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma técnica que apresenta algumas importantes vantagens quando comparada à 1D-GC, como significativo aumento de capacidade de pico, seletividade e sensibilidade, além de favorecer a ocorrência de estruturação na distribuição dos picos no espaço de separação, de acordo com a natureza da fase estacionária e da polaridade dos compostos presentes na amostra; A GC × GC utiliza dois mecanismos ortogonais de separação a fim de aumentar o poder de resolução e capacidade de pico da técnica, através do aumento de seletividade. A técnica é muito empregada na caracterização de amostras complexas, como as petroquímicas [CORTES, 2009]. O emprego da GC×GC para análise de alcatrão ainda é pouco explorado, entretanto ela apresenta um grande potencial para esse tipo de análise devido à complexidade da amostra.

## 2. Metodologia

### 2.2 Amostra e procedimento de Pirólise

Amostras de carvão do estado do Paraná foram submetidas à pirólise em escala laboratorial. O processo foi realizado no Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As condições experimentais empregadas foram 10 g de amostra, aquecimento do forno da temperatura ambiente até 700° C, com rampa de aquecimento de 100 ° C/min. Na Figura 1 pode-se visualizar o forno de pirólise empregado.



**Figura 1:** Foto do forno de pirólise usado para a obtenção do alcatrão.

## 2.2 Extração ácida, obtenção da amostra de nitrogenados

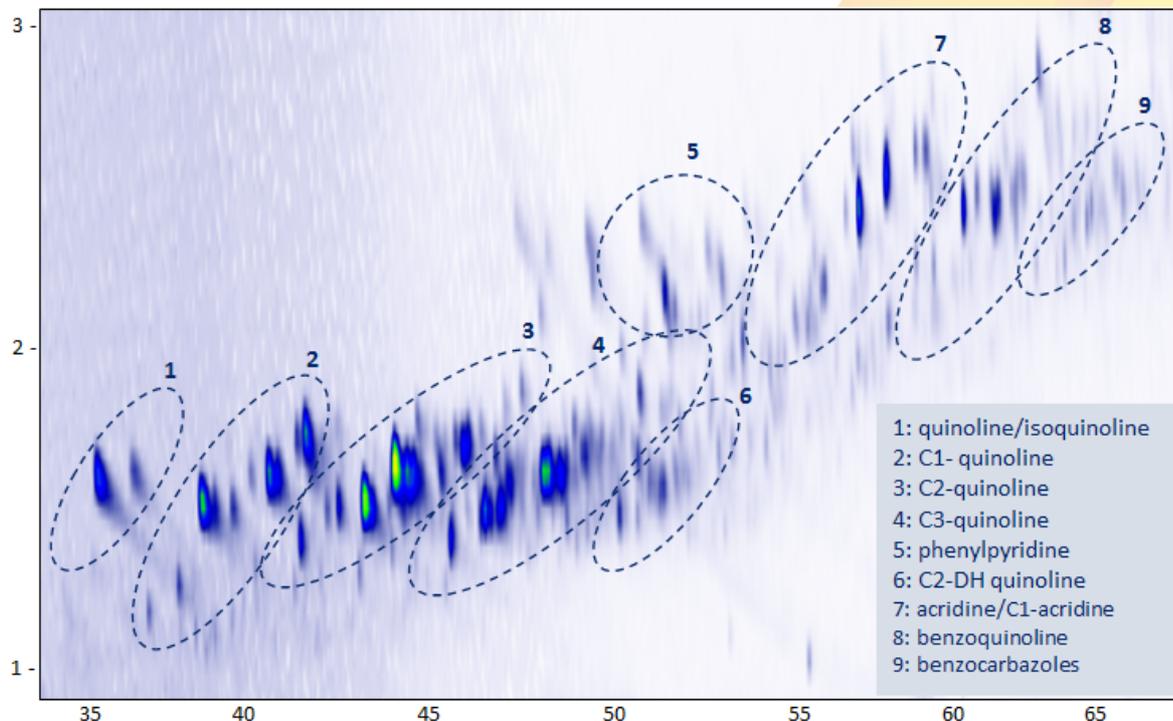
A partir do alcatrão obtido da pirólise do carvão foram realizadas as extrações ácidas a fim de obter os compostos nitrogenados livres de interferentes. Este procedimento foi baseado no trabalho Paul Burchill e colaboradores, com algumas modificações.

A extração foi realizada utilizando 0,200 g da amostra de alcatrão. Dissolvidas em 5mL de diclorometano, em seguida foi feita a extração com HCl 10% 3 vezes de 2mL por vez. Os extratos ácidos foram armazenados. Após a extração ácida, ajustou-se o pH para 12 utilizando NaOH. As bases nitrogenadas foram recuperadas com 15mL de diclorometano (3 vezes de 5mL). O extrato foi deixado na capela para evaporação do solvente. Por fim, adicionou-se 1mL de diclorometano e a amostra foi encaminhada para análise por GC×GC/qMS.

As amostras foram analisadas por GC×GC/qMS, utilizando-se o injetor no modo Split 1:20, a 280° C. As colunas cromatográficas empregadas foram OV5-MS 60m x 0,25 mm x 0,25 µm na primeira dimensão e DB-17ms 2,14 m x 0,18 x 0,18 µm na segunda dimensão. A temperatura do forno principal manteve-se inicialmente em 40 ° C por 1 min e atingiu 300° C a uma taxa de aquecimento de 4 ° C/min, permanecendo na temperatura final por 5 min. As temperaturas

da linha de transferência e da fonte de íons foram 280 ° C e 250 ° C, respectivamente.

A identificação tentativa foi realizada com base em Van Den Dool Kratz, usando índices de retenção com programação linear de temperatura ( LPTRI ). Os índices foram obtidos experimentalmente e comparados com aqueles reportados na literatura (NIST – MS). Tempos de retenção de uma série de n-alcenos (de 7 a 30 átomos de carbono) sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas do alcatrão, foram utilizadas para o cálculo do LTIR experimental. A diferença máxima considerada entre os valores experimentais e da literatura foi de 20 unidades para fins de identificação de um dado composto.



**Figura 2:** diagrama do alcatrão de carvão após a extração ácida.

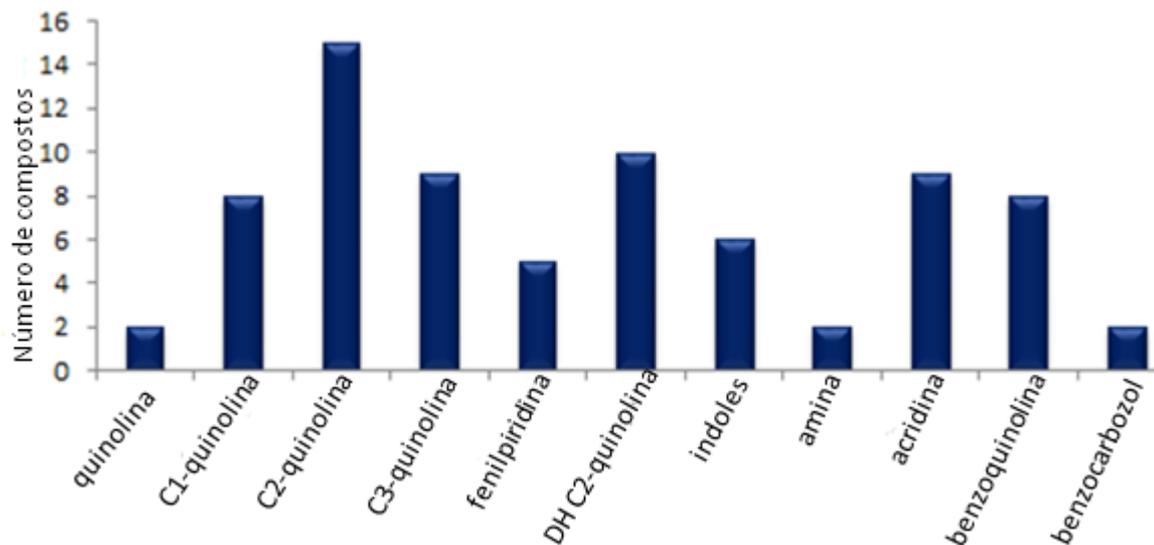
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama da análise por GC×GC/qMS do alcatrão, após extração está apresentado na Figura 2. A distribuição, por sub-classes de compostos nitrogenados encontrados pode ser visualizada na Figura 3. Os resultados demonstraram que a extração ácida foi eficaz para a separação e identificação dos compostos nitrogenados de interesse.



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



**Figura 3:** Distribuição dos compostos nitrogenados de acordo com as subclasses, após extração ácida.

**Tabela 1:** Compostos nitrogenados identificados no alcatrão após extração ácida. Asteriscos indicam compostos identificados por LTPRI.



# II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

| Compostos               | <sup>1</sup> D (min) | <sup>2</sup> D (s) | Similaridade | Formula |
|-------------------------|----------------------|--------------------|--------------|---------|
| Quinolina               | 35.83                | 2.04               | 980          | C9H7N   |
| Isoquinolina            | 36.96                | 2.04               | 961          | C9H7N   |
| Quinolina, 2 metil*     | 39.03                | 1.96               | 948          | C10H9N  |
| Quinolina, C1           | 39.43                | 1.91               | 948          | C10H9N  |
| isoquinolina, 3 metil*  | 39.96                | 1.92               | 920          | C10H9N  |
| Quinolina, 3-metil*     | 40.50                | 2.04               | 855          | C10H9N  |
| Quinolina, 7-metil*     | 41.10                | 2.04               | 943          | C10H9N  |
| Quinolina, C1           | 41.96                | 2.12               | 944          | C10H9N  |
| Quinolina, C2           | 42.03                | 1.84               | 951          | C11H11N |
| Quinolina, 4-metil      | 42.23                | 2.16               | 956          | C10H9N  |
| Quinolina, C1           | 42.70                | 2.08               | 902          | C10H9N  |
| Quinolina, C2           | 42.83                | 1.92               | 949          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 43.16                | 2.16               | 895          | C11H11N |
| Quinolina, 2,7-dimetil* | 43.23                | 1.92               | 903          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 44.03                | 1.96               | 974          | C11H11N |
| Quinolina, 2,4-dimetil* | 44.96                | 2.04               | 952          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 45.30                | 2.04               | 956          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 45.50                | 2.04               | 950          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 45.56                | 1.76               | 763          | C11H11N |
| Piridina, 3- fenil-*    | 45.63                | 2.20               | 905          | C11H9N  |
| Quinolina, C2           | 46.36                | 2.04               | 942          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 46.66                | 1.84               | 892          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 46.76                | 2.12               | 921          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 47.03                | 2.12               | 961          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 47.16                | 2.12               | 951          | C11H11N |
| Quinolina, C2           | 47.56                | 2.16               | 940          | C11H11N |
| Quinolina, C3           | 47.70                | 1.92               | 929          | C12H13N |
| Quinolina, DH-C2        | 47.83                | 1.92               | 900          | C12H13N |
| Quinolina, DH-C2        | 48.16                | 1.92               | 925          | C12H13N |
| Quinolina, C3           | 48.36                | 2.00               | 908          | C12H13N |
| Quinolina, DH-C2        | 48.50                | 2.00               | 927          | C12H13N |
| Quinolina, C3           | 48.83                | 2.28               | 898          | C12H13N |
| Quinolina, C3           | 49.16                | 2.00               | 894          | C12H13N |

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)



# II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

| Compostos                  | <sup>1</sup> D (min) | <sup>2</sup> D (s) | Similaridade | Formula |
|----------------------------|----------------------|--------------------|--------------|---------|
| <b>Piridina, fenil-</b>    | 49.36                | 2.52               | 864          | C11H9N  |
| <b>Quinolina, C3</b>       | 49.50                | 2.04               | 931          | C12H13N |
| <b>Quinolina, C3</b>       | 49.63                | 2.04               | 941          | C12H13N |
| <b>Quinolina, DH-C2</b>    | 49.96                | 2.08               | 929          | C12H13N |
| <b>Quinolina, DH-C2</b>    | 50.76                | 2.33               | 951          | C12H13N |
| <b>Piridina, fenil-</b>    | 50.96                | 2.64               | 877          | C11H9N  |
| <b>quinolina, DH-C2</b>    | 51.23                | 2.12               | 872          | C12H13N |
| <b>quinolina, DH-C2</b>    | 51.56                | 2.08               | 910          | C12H13N |
| <b>quinolina, DH-C2</b>    | 51.83                | 2.16               | 874          | C12H13N |
| <b>Piridina, fenil, C1</b> | 51.90                | 2.40               | 833          | C12H11N |
| <b>Quinolina, DH-C2</b>    | 52.43                | 2.28               | 929          | C12H13N |
| <b>Quinolina, DH-C2</b>    | 53.10                | 2.24               | 856          | C12H13N |
| <b>Piridina, fenil, C1</b> | 53.50                | 2.52               | 900          | C12H11N |
| <b>Carbazole</b>           | 54.96                | 2.64               | 874          | C12H9N  |
| <b>Bifenilamina C1</b>     | 57.56                | 2.48               | 890          | C13H13N |
| <b>Benzo[h]quinolina*</b>  | 58.70                | 2.84               | 959          | C13H9N  |
| <b>Acridina</b>            | 59.10                | 2.88               | 979          | C13H9N  |
| <b>Benzoquinolina</b>      | 59.96                | 2.96               | 980          | C13H9N  |
| <b>Acridina, C1</b>        | 60.90                | 2.68               | 877          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 61.43                | 2.68               | 913          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 62.30                | 2.88               | 921          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 62.70                | 2.92               | 929          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 63.30                | 2.84               | 949          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 63.90                | 2.92               | 926          | C14H11N |
| <b>Acridina, C1</b>        | 64.16                | 2.92               | 905          | C14H11N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 65.70                | 2.80               | 823          | C15H13N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 66.10                | 2.84               | 863          | C15H13N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 66.23                | 2.88               | 863          | C15H13N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 67.03                | 2.96               | 802          | C15H13N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 67.23                | 2.88               | 826          | C15H13N |
| <b>Benzoquinolina, C2</b>  | 70.83                | 3.68               | 956          | C15H9N  |
| <b>Benzocarbazol</b>       | 72.63                | 3.52               | 841          | C16H11N |
| <b>Benzocarbazol</b>       | 73.10                | 3.52               | 801          | C16H11N |

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

No total foram identificados 70 compostos e a quinolina foi a principal sub-classe de compostos nitrogenados identificados na extração.

Segundo **Líssitsyna et al**, o processo de fracionamento da amostra, visando a separação das espécies nitrogenadas, se faz necessário devido à coeluição entre algumas classe. Em amostras complexas, a separação entre compostos neutros e básicos não é suficientemente efetiva devido à sobreposição de compostos como piridinas, anilinas, quinolinas e acridinas na fração básica.

A extração ácida possibilitou a separação dos compostos com estruturas semelhantes e a GC×GC/qMS a identificação de vários isômeros nitrogenados, os quais não foram separados e/ou identificados por cromatografia gasosa monodimensional.

#### 4. Conclusão

Compostos básicos foram identificados com boa separação cromatográfica, boa semelhança espectral e excelente relação sinal/ruído. A GC×GC/qMS, juntamente com o LTPRI mostrou-se uma ferramenta importante para a identificação dos compostos nitrogenados obtidos após a extração ácida do alcatrão do carvão.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao LSICROM da Universidade Tiradentes, ao Laboratório de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 5. Bibliografia

Silva, J, M. **Determinação de compostos nitrogenados aromáticos em alcatrão de carvão através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas**, 2014, Tese doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Jinsheng, G.; Coal, Oil Shale, **Natural Bitumen**, Heavy Oil and Peat – Volume I; editora EOLSS, 2009.

Ladner, W. R.; **Fuel Process. Technol.** 1988, 20, 207.

BRIDGWATER, A.V. **Biomass fast pyrolysis**, *Thermal Science*, 8, 21 – 50, 2014.

PAUL BURCHILL, ALAN A. HEROD, JUDITH P. MAHON and ERNEST PRITCHARD; National Coal Board, Coal Research Establishmeni,



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Journal of Chromatography, 265  
(1983) 223 – 238.

Cortes, H. J.; Winniford, B.; Luong, J.;  
Pursch, M.; J. Sep. Sci 2009, 32, 883.

Lissitsyna, K.; Huertas, S.; Quintero,  
L. C.; Polo, L. M.; Fuel 2013, 104,  
752.

Mao, J.; Pacheco, C. R.; Traficante, D.  
D.; Rosen, W.; Fuel 1995, 74, 880.

Adam, F.; Bertoncini, F.;  
Dartiguelongue, C.; Marchand, K.;  
Thiébaud, D.; Hennion, M. C.; Fuel  
2009, 88, 939.



**[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)**  
**.br**

(83) 3322.3222  
[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)