UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS: USO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E DE CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

FERNANDO CAPPELLI FONTANIVE

Porto Alegre, Julho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

FERNANDO CAPPELLI FONTANIVE

COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS: USO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E DE CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Alcaraz Zini

Porto Alegre, Julho de 2015

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de abril de 2011 a julho de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof^a. Dr^a. Claudia Alcaraz Zini.

Prof^a Dr^a Claudia Alcaraz Zini Orientadora Fernando Cappelli Fontanive Doutorando A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Abril de 2010 e Julho de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Claudia Alcaraz Zini. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Gwit J. Unuen4 Prof^a. Dr^a. Eniz Conceição Oliveira

Enica ap Souza Stra

Érica Aparecida Souza Silva

Dr João Henrique Zimnoch dos Santos

andia Profa Dra Claudia Alcaraz Zihi

Prof^a Dr^a Marcia Messias da Silva

Doutorando

Fernando Cappelli Fontanine Fernando Cappelli Fontanive

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Professora Claudia Alcaraz Zini pela orientação e ajuda ao longo deste trabalho.

Professora Elina Bastos Caramão pela ajuda e confiança.

Leonard M. Siddisky da Sigma-Aldrich/Supelco pelas colunas cromatográficas de líquido iônico.

Dra. Érica Aparecida Souza Silva pelas fibras de microextração em fase sólida protegidas por filme de PDMS, bem como pelas discussões relacionadas ao emprego das mesmas em matrizes complexas.

Cleber Ursini do CENPES – PETROBRAS e Professor Peter Tranchida da Universidade de Messina, Itália pelos padrões de compostos sulfurados doados para este trabalho.

Raissa Maria Cotta Ferreira da Silva do CENPES - PETROBRAS

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica – LAAO pela ajuda, contribuições ao trabalho e apoio.

A todas amigas pela ajuda e apoio, em especial a Daniela Dal Molin, Fabiane Regina Bartz, Lucélia Hoehne.

A todos meus amigos e amigas de fora dos laboratórios, em especial Nícolas Boni, Pedro Boni, Miguel Calza e Jéssica Woicki pela companhia em confraternizações.

A minha família por todo apoio emocional e financeiro.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O DOUTRORADO

a) Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

- Apresentação na forma de pôster: Fontanive, F. C. ; Caramão, E. B. ; Zini, C. A. . Chemical Characterization of Brazilian Petroleum Derivatives using Comprehensive Twodimensional Gas Chromatography. **XV COLACRO y VII COCOCRO.** XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines y VII Congreso Colombiano de Cromatografia. Cartagena de Ìndias, Colômbia, 29/9 a 3/10/2014.

- Apresentação na forma de pôster: Zini, C. A.; Fontanive, C. F; Caramão, E. B. Chemical Characterization of Brazilian Petroleum Derivatives using Comprehensive Twodimensional Gas Chromatography. **39th ISCC & 12th GC**×**GC Symposium** – 39th International Symposium on Capillary Chromatography and 12th Annual GC×GC Symposium. Fort Worth, Texas, Estados Unidos, 17 a 21/5/2014.

Apresentação de trabalho oral: Zini, C. A.; Fontanive, C. F; Souza-Silva, E. A.; Caramão, E. B.; Pawliszyn, J. Matrix-compatible solid phase microextraction fiber coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry for a global metabolite profiling: the case of Brazilian cachaça. 39th ISCC & 12th GC×GC Symposium – 39th International Symposium on Capillary Chromatography and 12th Annual GC×GC Symposium. Fort Worth, Texas, Estados Unidos, 17 a 21/5/2014.

b) Artigo publicado:

- M. E. Machado, F. C. Fontanive, J. V. de Oliveira, E. B. Caramao, C. A. Zini; Identification of organic sulfur compounds in coal bitumen obtained by different extraction techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-offlight mass spectrometric detection, Anal. Bioanal. Bioanal. Chem. **401** (2011) 2433–2444.

c) Artigos em fase de escrita:

- 1. Artigo "Characterization of Sulfur and Nitrogen Compounds in Brazilian Petroleum Derivatives using Ionic Liquids Capillary Columns in Comprehensive Twodimensional Gas Chromatography".
- 2. Artigo "Application of Direct-Immersion Solid Phase Micro Extraction in Sugar Cane Spirits Sample using Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography".

SUMÁRIO

	Pag.
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	XV
ABREVIATURAS E SIGLAS	xviii
1. INTRODUÇÃO	4
1.1 OBJETIVOS	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS	8
2.2. EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE MATRIZES COMPLEXAS	10
2.2.1 Microextração em Fase Sólida em Matrizes Complexas	11
2.3. CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL	14
2.3.1. Análises Monodimensionais de Amostras Complexas	14
2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	17
2.4.1. Análises Bidimensionais de Amostras Complexas	18
2.5. FASES ESTACIONÁRIAS PARA SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS	21
2.6. PARÂMETROS EMPREGADOS PARA AVALIAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS DE COLUNAS CROMATOGRÁFICAS E PARA IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS	24
2.6.1. Resolução monodimensional (R_S) e bidimensional (Rs_{2D})	25
2.6.2. Fator de separação (α)	25
2.6.3. Fator de assimetria (A _s)	26

2.6.4. Aproveitamento do espaço bidimensional	27
2.6.5. Índice de retenção de van den Dool e Kratz	27
2.6.6. Índice de retenção de Lee	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1. AMOSTRAS E PADRÕES ANALÍTICOS	30
3.2. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS MONO E BIDIMENSIONAIS	37
3.2.1. Análises por Cromatografia Gasosa Monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas Quadrupolar	41
3.2.2. Microextração em Fase Sólida no Modo <i>Headspace</i> e Imersão	43
Gasosa Monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas Quadrupolar	
3.2.3. Análises por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com	44
Detector de Espectrometria de Massas por tempo de voo	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. ANÁLISE DE DIESEL E NAFTA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	48
MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR	
4.2. ANÁLISE DE AMOSTRAS COMPLEXAS COM MICROEXTRAÇÃO	55
EM FASE SÓLIDA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	
MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE	
MASSAS QUADRUPOLAR	
4.3. ANÁLISE DE DIESEL E NAFTA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	64
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE	
ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO	
4.3.1. Distribuição dos compostos orgânicos sulfurados no espaço	88
A 3.2 Coeluições encontradas	05
	90
4.3.3. Avaliação do fator de assimetria	98
4.4. ANÁLISE DE CACHAÇA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	99

BIDIME	ENSIONAL	AE	BRANGENTE	E COM	DETEC	TOR	DE	
ESPEC	CTROMETRI	A DE	MASSAS PO	OR TEMPO	DE VOO			
4.4.1	Distribuição	dos	compostos	orgânicos	sulfurados	no	espaço	106
bidimensional na amostra de cachaça								
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS						107		
5. CONCLUSÕES						112		
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS						115		
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS						117		
8. APÊNDICE							129	

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tab. I	Informações sobre as colunas utilizadas em análises cromatográficas monodimensionais de compostos sulfurados em derivados de petróleo descritas na literatura científica	22			
Tab. II	Descrição das amostras petroquímicas analisadas				
Tab. III	Compostos padrão utilizados para identificação positiva de compostos e íons característicos	36			
Tab. IV	Informações sobre as colunas utilizadas nas análises cromatográficas	40			
Tab. V	Parâmetros das análises de diesel e nafta com GC/MS	41			
Tab. VI	Parâmetros de eficiência cromatográfica para separação entre hidrocarbonetos poliaromáticos e hidrocarbonetos lineares em diferentes colunas de líquido iônico	54			
Tab. VII	Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados em diferentes amostras por microextração em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/MS)	55			
Tab. VIII	Número de compostos detectados e tentativamente identificados nas	66			

xi

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

análises cromatográficas bidimensionais utilizando-se diferentes valores para número máximo de picos detectáveis pelo software ChromaTOF e os conjuntos de colunas DB-5MS/DB-17 e DB-5MS/IL-59

- Tab. IX Número de compostos detectados e tentativamente identificados nas 67 análises cromatográficas bidimensionais utilizando-se diferentes valores para número máximo de picos detectáveis pelo software ChromaTOF e os conjuntos de colunas DB-17/DB-5MS e IL-59/DB-5MS
- Tab. X Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados 71 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/DB-17
- Tab. XI Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados 73 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/IL-59
- Tab. XII Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados 76 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-17/DB-5MS
- Tab. XIII Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados 78 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas IL-59/DB-5MS
- Tab. XIVCompostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados81por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de
massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos

parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/DB-17

- Tab. XV Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados 83 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/IL-59
- Tab. XVI Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados 85 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-17/DB-5MS
- Tab. XVII Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados 86 por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas IL-59/DB-5MS
- Tab. XVIII Distribuição dos compostos de diesel e nafta no espaço cromatográfico 88
 bidimensional de separação para diferentes grupos de compostos,
 empregando-se diferentes fases estacionárias em GC×GC/TOFMS
- Tab. XIX Coeluições de hidrocarbonetos poliaromáticos sulfurados e 97 hidrocarbonetos poliaromáticos encontradas em amostra de diesel, utilizando-se diferentes jogos de colunas cromatográficas
- Tab. XX Número de picos de compostos sulfurados de diesel e nafta que 98 apresentam fatores de assimetria fora da faixa de 0,8 a 1,2 para diferentes conjuntos de colunas empregadas em GC×GC/TOFMS
- Tab. XXINúmero de compostos detectados e tentativamente identificados nas99análises cromatográficas bidimensionais utilizando-se SPME no modo

xiii

headspace e no modo protegido (imersão direta) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de massas, empregando-se o conjunto de colunas IL59/DB-5MS

- Tab. XXII Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por 101 comparação de espectros de massas reportados na literatura com aqueles do *headspace* de uma amostra de cachaça, obtidos por microextração em fase sólida (DVB/CAR/PDMS) e cromatografia gasosa com detector de espectrométrico de massas
- Tab. XXIII Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por 101 comparação de espectros de massas reportados na literatura com aqueles de uma amostra de cachaça, obtidos por microextração em fase sólida no modo protegido e cromatografia gasosa com detector de espectrométrico de massas
- Tab. XXIV Distribuição dos compostos de cachaça no espaço cromatográfico 107 bidimensional de separação para diferentes grupos de compostos em GC×GC/TOFMS no conjunto de colunas IL59/DB-5MS
- Tab. B1 Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação dos 140 compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se a coluna DB-5MS
- Tab. B2 Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação dos 144 compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se a coluna IL-59
- Tab. B3 Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação dos 147 compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se a coluna IL-60
- Tab. B4Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação dos151compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por

cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se a coluna IL-61

- Tab. B5Compostos de cachaça tentativamente identificados por comparação de154espectros de massas reportados na literatura científica com aqueles
obtidos experimentalmente por microextração em fase sólida no modo
headspace e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com
detector espectrométrico de massas por tempo de voo
- Tab. B6 Compostos de cachaça tentativamente identificados por comparação de 162 espectros de massas reportados na literatura científica com aqulees obtidos experimentalmente por microextração em fase sólida no modo de imersão direta e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de massas por tempo de voo

LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Fig. 1 Imagem de microscópio eletrônico de varredura de fibra de SPME com 12 recobrimento de PDMS com aumento de 900×. Retirado de Souza-Silva *et al.* [41]
- Fig. 2 Pico cromatográfico demonstrando os valores de largura de pico 26 utilizados para cálculo de fator de assimetria
- Fig. 3 Fluxograma de processo de destilação fracionada e pontos de coleta das 31 amostras em estudo (adaptado de desenho esquemático informado via comunicação pessoal com Raissa Maria Cotta Ferreira da Silva Petrobras)
- Fig. 4 Fluxograma simplificado da parte experimental executada durante este 32 trabalho
- Fig. 5Fluxograma das análises cromatográficas monodimensionais33
- Fig. 6 Fluxograma das análises cromatográficas bidimensionais 34

XV

- Fig. 7 Fluxograma das análises de microextração em fase sólida mono e 35 bidimensionais
- Fig. 8 Cromatogramas da amostra DI (diesel) para as diferentes colunas 51 cromatográficas avaliadas
- Fig. 9 Cromatogramas das análises de suco comercial de maçã comercial com 58 fibra PDMS/DVB com recobrimento (A), DVB/CAR/PDMS sem proteção (B) e DVB/CAR/PDMS com proteção (C), respectivamente. 1: di-sulfeto de carbono, 2: dimetil sulfeto. A linha rosa nos cromatogramas B e C refere-se às análises de branco das fibras. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2
- Fig. 10 Cromatogramas das análises de vinho. A: análise de vinho tinto com fibra DVB/CAR/PDMS sem proteção. B: análise de vinho tinto com fibra DVB/CAR/PDMS protegida C: análise de vinho branco com fibra DVB/CAR/PDMS sem proteção. D: análise de vinho branco com fibra DVB/CAR/PDMS protegida. 1: disulfeto de carbono, 2: dimetil sulfeto. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2
- Fig. 11 Cromatogramas das análises de cachaça. A: fibra DVB/CAR/PDMS não 63 protegida. B: fibra DVB/CAR/PDMS protegida. 1: dissulfeto de carbono, 3: (1,1-dimetil-etil)(1-metil-propil) dissulfeto, 4: bis(1,1-dimetil-etil) trissulfeto. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2
- Fig. 12 Diagramas de ápices dos compostos orgânicos sulfurados da amostra de 90 diesel tentativamente identificados através de dados de espectros de massas, índices de retenção e positivamente identificados, utilizando-se os diferentes conjuntos de colunas. T: tiofeno. BT: benzotiofeno. DBT: dibenzotiofeno. Condições cromatográficas constam no item 3.2.3
- Fig. 13 Diagramas de ápices dos compostos orgânicos sulfurados da amostra de 93 nafta tentativamente identificados através de dados de espectros de massas, índices de retenção e positivamente identificados, utilizando-se

os diferentes jogos de colunas. T: tiofeno. BT: benzotiofeno. Condições cromatográficas constam no item 3.2.3

- Fig. 14 Diagrama de ápices de compostos tentativamente identificados, extraídos 104 de uma amostra de cachaça por HS-SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS, utilizando o jogo de colunas IL-59/DB-5MS
- Fig. 15 Diagrama de ápices de compostos tentativamente identificados, extraídos 104 de uma amostra de cachaça por DI-SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS, utilizando o jogo de colunas IL-59/DB-5MS
- Fig. A1 Estrutura molecular da fase estacionária das colunas capilares IL-59 e IL 129 60
- Fig. A2 Estrutura molecular da fase estacionária da coluna capilar IL-61 130
- Fig. A3 Cromatograma obtido por cromatografia gasosa monodimensional e 131 detector espectrométrico de massas que indica os compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI em coluna DB-5MS, listados na Tabela B1. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1. Os números indicam os 150 picos cromatográficos que apresentaram maior área
- Fig. A4 Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de 132 colunas DB-5MS/DB-17. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A5 Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo 133 de colunas DB-5MS/DB-17. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A6 Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de 134 colunas DB-5MS/IL-59. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A7 Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo 135 de colunas DB-5MS/IL-59. As condições cromatográficas empregadas

estão reportadas no item 3.2.3

- Fig. A8 Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de 136 colunas DB-17/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A9 Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo 137 de colunas DB-17/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A10 Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de 138 colunas IL-59/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3
- Fig. A11 Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo 139 de colunas IL-59/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3

ABREVIATURAS E SIGLAS

- ¹D: primeira dimensão cromatográfica
- 1,3-DiMe-DBT: 1,3-dimetil-dibenzotiofeno
- 1,7-DiMe-DBT: 1,7-dimetil-dibenzotiofeno
- 1,9-DiMe-DBT: 1,9-dimetil-dibenzotiofeno

1D-GC: cromatografia gasosa monodimensional (do inglês one-dimensional gas chromatography)

1-Me-DBT: 1-metil dibenzotiofeno

²D: segunda dimensão cromatográfica

2,3-DiMe-BT: 2,3-dimetil-benzotiofeno

2-Et-DBT: 2-etil-dibenzotiofeno

2-Me-BT: 2-metil-dibenzotiofeno

2-Me-DBT: 2-metil-dibenzotiofeno

2-Me-N[2,1-b]T: 2-metil nafto[2,1-b]tiofeno

3-Me-BT: 3-metil-benzotiofeno

4,6-DiMe-DBT: 4,6-dimetil-dibenzotiofeno

4-Me-BT: 4-metil-benzotiofeno

4-Me-DBT: 4-metil-dibenzotiofeno

5-Me-BT: 5-metil-benzotiofeno

6-Me-BT: 6-metil-benzotiofeno

BNT: benzonaftotiofeno

BT: benzotiofeno

CAR: carboxen

CAR/PDMS: carboxen/polidimetilsiloxano

CAS: número do banco de dados CAS (do inglês chemical abstracts service)

CW: carbowax

DBT: dibenzotiofeno

DI-SPME: extração em fase sólida por imersão direta (do inglês *direct immersion solid phase microextraction*)

DL: diesel leve

DP: diesel pesado

DVB: divinilbenzeno (do inglês divinylbenzene)

DVB/CAR/PDMS: divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano

FID: detector de ionização em chama (do inglês flame ionization detector)

FPD: detector fotométrico de chama (do inglês flame photometric detector)

FT: fenantreno

GC×GC/TOFMS: cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo (do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometric detector*)

GC×GC-FID: cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de ionização em chama (do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to flame ionization detector*)

GOLK: gasóleo leve de coque

GOP: gasóleo pesado

HSGC: cromatografia gasosa de *headspace* (do inglês *headspace gas chromatography*) HS-SPME: análise de *headspace* por microextração em fase sólida (do inglês *headspace-solid phase micro extraction*)

IL: líquido iônico (do inglês ionic liquid)

LCO: óleo leve de reciclo (do inglês light circulating oil)

LLE: extração líquido-líquido (do inglês liquid-liquid extraction)

LPME: microextração em fase líquida (do inglês liquid phase micro extraction)

LTPRI: índice de retenção com programação linear de temperatura (do inglês *linear temperature programmed retention index*)

MS: espectrometria de massas (do inglês mass spectrometry)

MS/MS: espectrometria de massas em tandem

N[1,2-b]T: nafto[1,2-b]tiofeno

N[2,1-b]T: nafto[2,1-b]tiofeno

NCD: detector de quimiluminescência de nitrogênio (do inglês *nitrogen chemiluminescence detector*)

NPD: detector de nitrogênio-fósforo (do inglês nitrogen-phosphorus detector)

OSC: compostos orgânicos sulfurados (do inglês organic súlfur compounds)

PA: poliacrilato (do inglês polyacrylate)

PAH: hidrocarboneto poliaromático (do inglês polyaromatic hydrocarbon)

PASH: heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos (do inglês *polycyclic aromatic sulfur heterocycles*)

PDMS: polidimetilsiloxano (do inglês polydimethylsiloxane)

PDMS/DVB: polidimetilsiloxano/divinilbenzeno

RI: índice de retenção (do inglês retention index)

RV (resíduo de vácuo)

SBSE: extração sortiva em barra de agitação (do inglês stir bar sorptive extraction)

SCD: detector de quimiluminescência de enxofre (do inglês *sulfur chemiluminescence detector*)

SIM: monitoramento de íon selecionado (do inglês selected ion monitoring)

SPAC: compostos policíclicos aromáticos (do inglês polycyclic aromatic compounds)

SPE: extração em fase sólida (do inglês solid phase extraction)

SPME: microextração em fase sólida (do inglês solid-phase micro extraction)

TCD: detector de condutividade térmica (do inglês thermal conductivity detector)

TOFMS: espectrometria de massa por tempo de voo (do inglês *time of flight mass spectrometric*)

RESUMO

Amostras de diesel e nafta foram analisadas empregando colunas de líquido iônico (IL), sendo verificado o melhor conjunto de colunas para análise de compostos orgânicos sulfurados (OSC) por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Concomitantemente uma amostra de bebida foi investigada por microextração em fase sólida (SPME), tanto no modo headspace (HS), como no modo de imersão direta na amostra (DI) para identificação tentativa de OSC e obtenção de um perfil mais abrangente desta amostra, utilizando a cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas quadrupolar (GC/MS) e a GC×GC/TOFMS. Um jogo de colunas DB-5MS/IL-59 foi preferencialmente empregado para as análises de OSC por GC×GC/TOFMS em amostras de diesel e nafta, tendo em vista que este jogo resultou em eficiência superior relativamente a outros conjuntos (DB-17/DB-5MS, DB-5MS/DB-17 e IL-59/DB-5MS) que fizeram parte de um estudo sistemático dos seguintes parâmetros cromatográficos. Entre os parâmetros avaliados estão o número de OSC positivamente identificados e tentativamente identificados por índices de retenção de Lee e de Van den Dool e Kratz e por comparação de espectro de massas, aproveitamento do espaço bidimensional de separação, número de co-eluições de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e OSC e percentual de picos cromatográficos assimétricos. A escolha da coluna IL-59 para compor os jogos de colunas em GC×GC se deveu à sua maior eficiência em análises das amostras de diesel por GC/MS nos modos varredura e monitoramento por íon selecionado (SIM), avaliando parâmetros como resolução, fator de separação, intensidade de linha de base e número de coeluições entre PAH e hidrocarbonetos, visto que não foi possível detectar OSC em nenhum dos dois modos de operação. O emprego das fibras PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS em SPME tanto no modo HS, como no MP com GC/MS em amostras de maçã triturada, suco de maçã comercial, vinho tinto, vinho branco e cachaça evidenciaram a superioridade da fibra de DVB/CAR/PDMS, visto que esta proporcionou a extração de um maior número de OSC tentativamente identificados. A amostra de cachaca, devido ao maior número de OSC tentativamente identificados, bem como devido a sua maior complexidade, comparativamente às demais, foi analisada pela primeira vez por DI-SPME e GC×GC/TOFMS, resultando na identificação tentativa de compostos semivoláteis que não foram extraídos por HS-SPME. Combinando-se os compostos voláteis que resultaram do uso de HS-SPME (voláteis não extraídos no modo DI-SPME) e os compostos semivoláteis oriundos da DI-SPME e GC×GC/TOFMS, verifica-se que o perfil obtido para a matriz cachaça se aproxima mais de um perfil global, evidenciando a complementaridade dos modos HS e DI-SPME.

ABSTRACT

Diesel and naphtha samples were analysed using ionic liquid (IL) columns, in order to evaluate the best column set for organic sulfur compounds (OSC) analysis with comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry detector (GC×GC/TOFMS). Alongside, a complex cachaca sample was investigated using solid phase microextraction (SPME) in headspace (HS) and direct immersion (DI) modes, in order to tentatively identify OSC and obtain a comprehensive profile of the sample, using gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometer (GC/MS) and GC×GC/TOFMS to analyse this sample. A DB-5MS/IL-59 column set was preferred for the OSC analysis using GC×GC/TOFMS in diesel and naphtha samples, since this set resulted in a higher efficiency when compared to the other sets (DB-17/DB-5MS, DB-5MS/DB-17 and IL-59/DB-5MS) used in a systematic study. The parameters evaluated were the number of OSC positively identified and tentatively identified by Lee and Van den Dool and Kratz retention indexes and spectra comparison, 2D chromatographic space occupation, number of polyaromatic hydrocarbon and OSC coelutions, and percentage of asymmetric peaks. The IL-59 column was used in GC×GC due to preliminary tests in GC/MS with the same diesel samples in the scan and selected ion monitoring analysis. Parameters such as resolution, separation factor, baseline intensity and number of coelutions between PAH and hidrocarbons, since no OSC was detected in either detection mode. The PDMS/DVB and DVB/CAR/PDMS fibers in SPME in both HS and MP modes, using a GC/MS with grounded apple, apple juice, red wine, white wine and cachaça showed better results for the DVB/CAR/PDMS fiber, extracting a higher number of tentatively identified OSC. The cachaca sample, due to its higher number of tentatively identified OSC and higher complexity when compared to the other samples, was analysed for the first time by DI-SPME and GC×GC/TOFMS, resulting in the tentative identification of semivolatiles compounds not extracted using HS-SPME. Combining the volatile compounds extracted using HS-SPME (not extracted in DI-SPME mode) and the semivolatile compounds obtained with DI-SPME and GC×GC/TOFMS, it was observed the possibility to obtain a global profile for the cachaca matrix, highliting the complementarity of the HS and DI-SPME modes.

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos sulfurados (OSC, do inglês organic sulfur compounds) apresentam diferentes funções e efeitos de acordo com a amostra que os contêm. Em amostras como carvão, petróleo e derivados, têm efeitos negativos, como por exemplo, contribuir para a chuva ácida e causar corrosões em equipamentos [1]. Em matrizes de alimentos, podem ocorrer de forma natural [2][3], ser adicionados, ou resultarem de transformações que ocorrem durante o processo de fabricação [4]. Compostos sulfurados também são empregados como conservantes para evitar oxidação, inibir crescimento bacteriano e controlar a ação de enzimas, podendo ser prejudiciais à saúde se presentes em excesso [5][6].

Em relação a amostras como petróleo e seus derivados, pode-se afirmar que a presença de enxofre como contaminante acarreta em uma série de implicações importantes. Este é o combustível fóssil mais utilizado na atualidade como fonte de energia, composto principalmente por hidrocarbonetos e pequenas quantidades de outras substâncias [7][8]. Além de fonte de energia, também é empregado como matéria-prima para síntese de diversos outros compostos. Embora contenha um grande teor energético, a presença de contaminantes faz com que sejam necessários processos para eliminação parcial ou separação destes compostos.

Devido ao constante aumento da demanda energética em todo mundo, existe uma necessidade crescente de utilização de reservas de qualidade inferior, ou seja, de petróleo com um menor teor de hidrocarbonetos, como alcanos, cicloalcanos, hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, e maior presença de contaminantes. Entre os contaminantes mais comuns estão compostos que contêm nitrogênio, enxofre e metais como ferro, vanádio, etc [9]. A presença destes pode levar à corrosão dos equipamentos utilizados para refino, fracionamento, transporte do petróleo e motores, envenenamento de catalisadores metálicos, diminuição na qualidade dos produtos finais, além de problemas ambientais e respiratórios [1][10].

Embora presente no óleo bruto em quantidades que variam entre 0,05 e 6%, a remoção de compostos com enxofre é necessária devido aos problemas citados anteriormente. Outra justificativa para a diminuição nos níveis de enxofre em derivados de petróleo é a crescente demanda por legislações mais exigentes no que diz respeito às

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

questões ambientais relacionadas à queima de combustíveis fósseis, sendo cada vez mais comum a diminuição nos níveis máximos de enxofre permitidos em combustíveis como gasolina e diesel [11][12][13]. A retirada de sulfurados geralmente é feita através de um processo denominado hidrodessulfurização, que consiste na exposição da fração a altas temperaturas e pressões em presença de hidrogênio. Uma das deficiências deste processo é que algumas substâncias orgânicas sulfuradas apresentam uma maior resistência à remoção do que outras [9].

A presença de compostos sulfurados em matrizes como alimentos e bebidas pode resultar em danos à saúde como dor de cabeça, náusea, diarreia e ataques de asma quando presentes em altas concentrações [14][15]. Por outro lado, sua presença em bebidas como cervejas e vinhos pode resultar em efeito sensorial positivo, se estiverem presentes em baixas concentrações [4][16]. Entretanto, no vinho, seu excesso pode causar descolorações, conferir odor apimentado e alterações no sabor [17][18]. Já em cachaças, os OSC podem estar relacionados à diminuição da qualidade sensorial do produto [19][20].

Em todos os casos mencionados (petróleo e derivados, alimentos e bebidas), a complexidade da matriz e a baixa concentração destes analitos aumentam a dificuldade no que diz respeito à separação, identificação e quantificação dos compostos sulfurados. Consequentemente, existe a necessidade de novas abordagens rápidas relacionadas à extração, concentração e separação destes compostos, uma vez que sem processos eficientes de extração e análise destas amostras, não é possível caracterizá-las no que tange à presença de compostos sulfurados e, por conseguinte, não é possível buscar novos processos que possibilitem verificação da presença ou ausência dos mesmos nestas amostras complexas para que seja factível seu isolamento ou sua remoção a partir das matrizes citadas.

Neste trabalho verificou-se o potencial de fibras de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*) protegidas por filme de PDMS para a extração de OSC em bebidas, através da imersão direta da fase extratora protegida na matriz. Também foi avaliado o potencial das fases estacionárias de líquido iônico (IL, do inglês *ionic liquid*) para a separação de compostos sulfurados em bebidas e em amostras de origem petroquímica (nafta e diesel) por cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (1D-GC/qMS) e compostos sulfurados

5

por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).

1.1. OBJETIVOS

Objetivo geral: Investigar o potencial de extração de fibra de SPME protegida por filme de PDMS para OSC em amostras complexas de bebidas e alimentos por cromatografia gasosa monodimensional e investigar a melhor combinação de colunas capilares cromatográficas para análise de OSC em amostras complexas de diesel e nafta por cromatografia gasosa bidimensional.

Objetivos específicos:

- Investigar quais as colunas capilares de líquido iônico seriam as mais eficientes para análise de amostras de origem petroquímica, dentre as comercialmente disponíveis, tendo por base os parâmetros fator de separação e resolução cromatográfica entre hidrocarbonetos poliaromáticos e hidrocarbonetos alifáticos, empregando-se cromatografia monodimensional (1D-GC).

- Avaliar quais conjuntos de colunas capilares (convencionais e de líquido iônico), comercialmente disponíveis e preliminarmente testadas em 1D-GC, seriam os mais eficientes para análise de OSC em matrizes de origem petroquímica, através de GC×GC/TOFMS, empregando-se como base de avaliação os parâmetros aproveitamento do espaço bidimensional, fator de assimetria, resolução cromatográfica e o número de coeluições entre hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e OSC.

- Investigar qual o recobrimento que apresenta melhor capacidade de extração (PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS, tanto no modo *headspace*, como no modo de imersão direta), empregando uma amostra de alimento ou bebida, tendo por base o número de compostos sulfurados tentativamente identificados para cada uma delas, empregando-se 1D-GC/MS.

 Investigar a potencialidade do emprego dos modos *headspace* e imersão direta de SPME empregados em conjunto com GC×GC/TOFMS para a análise de sulfurados voláteis e semivoláteis de uma amostra complexa de alimento ou bebida, tendo por base o número de compostos sulfurados (perfil específico) e de compostos orgânicos em geral (perfil global), tentativamente identificados para esta amostra, bem como o aproveitamento do espaço de separação bidimensional.

2 REVISÃO BIBILIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBILIOGRÁFICA

2.1. COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS

O enxofre pode ser encontrado em muitas amostras complexas de origem petroquímica, além de amostras alimentícias [21][22]. O petróleo ou óleo cru não possui muitas utilidades além de servir como fonte de energia via combustão, sendo normalmente submetido a processos de refino para que seja possível seu uso nas mais diversas aplicações. O refino pode ter a finalidade de separação do petróleo em diferentes frações através de destilação, alteração das funções químicas dos componentes para produzir derivados ou a purificação para remoção de contaminantes indesejados. Entre os diversos contaminantes, podem ser citados os compostos sulfurados, nitrogenados, certos metais, entre outros [7].

A presença de contaminantes como enxofre em petróleo e derivados pode causar vários tipos de problemas quando estes produtos sofrem combustão, mesmo quando presentes em pequenas concentrações. A qualidade e preço dos derivados estão diretamente ligados à quantidade de enxofre encontrada [9][23]. Entre os principais problemas está a liberação de dióxido e trióxido de enxofre (SO₂ e SO₃) durante a queima de combustíveis, dois compostos responsáveis pela chuva ácida [1]. Além disso, o dióxido de enxofre pode causar problemas respiratórios [10]. Compostos sulfurados também podem provocar envenenamento de catalisadores metálicos, sendo que sulfetos, dissulfetos e tiofenos promovem corrosão e danos a motores, como formação de depósitos na câmara de combustão. Estes fatores fazem com que o refino de petróleos com maior teor de enxofre seja mais caro e difícil [9][24].

As restrições ambientais reportadas nas legislações dos diversos países variam, mas apresentam a tendência de tornarem-se mais restritivas. Um exemplo disto é a quantidade máxima permitida de enxofre em diesel nos Estados Unidos e União Europeia, em que este valor é de 15 e 10 mg kg⁻¹, respectivamente [11][13]. No Brasil, o valor limite permitido a partir do ano de 2014 é de 50 mg kg⁻¹ [12].

Compostos sulfurados são retirados deste tipo de amostra através de processos como a hidrodessulfurização. Este processo consiste em aquecer o petróleo ou fração do mesmo a altas temperaturas sob pressão de hidrogênio e uso de catalisadores, com

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

objetivo de conversão dos OSC a H₂S e hidrocarbonetos [9], sendo mais eficiente para frações de baixo e médio ponto de ebulição. Alguns compostos apresentam resistência, ou recalcitrância, a esta transformação, como por exemplo, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno [25], compostos com maior peso molecular presentes em frações mais pesadas como GOP (gasóleo pesado) e RV (resíduo de vácuo) [26-29]. Outra característica dos OSC é que estes estão presentes como um grande número de isômeros nas suas várias classes, de forma que a separação cromatográfica destes é bastante dificultada [30]. Além disso, estes compostos, frequentemente encontram-se em baixas concentrações, o que dificulta ainda mais a sua detecção, separação, identificação e quantificação em análises cromatográficas. Entretanto, o aumento da eficiência dos processos de hidrossulfurização, para que se obtenha frações petroquímicas de baixo teor de enxofre, passa obrigatoriamente por um conhecimento mais detalhado dos OSC presentes na amostra. Desta forma, fica clara a necessidade de desenvolvimento tanto de métodos de extração/separação, como de métodos cromatográficos de separação mais eficientes para estes analitos e matrizes [31].

De forma similar às análises de carvão e derivados de petróleo, a determinação de OSC em amostras de alimentos e bebidas também é dificultada pela complexidade da matriz e pelas baixas concentrações dos analitos sulfurados. Os diferentes tipos de compostos voláteis e semivoláteis presentes em baixas concentrações são particularmente importantes para bebidas como vinhos, onde o aroma tem grande impacto na qualidade final do produto [4] [17] [32].

As formas de enfrentar este desafio analítico são diversas e vão desde etapas de preparo de amostra (SBSE, SPME, LLE, entre outras - extração sortiva em barra de agitação, do inglês stir bar sorptive extraction; extração líquido-líquido, do inglês liquid-liquid extraction, respectivamente) [33][34] até diferentes alternativas de análise, como o uso de detectores específicos para compostos sulfurados como SCD (detector de quimiluminescência de enxofre, do inglês sulfur chemiluminescence detector), outras fases estacionárias para extração e análise [33][35], entre outras [36]. Dentre as técnicas de preparo, a micro extração em fase sólida especialmente no modo *headspace* se destaca pela simplicidade, por minimizar tempo de preparo e etapas de manipulação da amostra, bem como por eliminar o uso de solvente [37–40]. A recente introdução de uma fibra de SPME protegida por uma fina camada de polidimetilsiloxano (PDMS, do inglês polydimethylsiloxane) e seu emprego em matrizes complexas (in vivo) [41–45] ampliou as

possibilidades de extração de um maior número de compostos polares, como também de aquisição de um perfil metabolômico abrangente de matrizes complexas. A existência de um filme protetor sobre a fibra de SPME protege a fase extratora e prolonga sua vida útil [41]. No que tange à verificação da potencialidade destas fibras protegidas para extração de analitos de bebidas e alimentos, pelo contato direto da fibra protegida com a matriz, existem poucos trabalhos científicos publicados até o momento [45][46].

Relativamente a qualquer dos dois tipos de matrizes complexas mencionadas (petroquímicas ou alimentos e bebidas), o uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detectores de espectrometria de massas também tem se mostrado promissor no sentido de possibilitar maior resolução, capacidade de pico e sensibilidade na análise de amostras complexas, empregado-se um menor número de etapas de preparo da amostra [47][48].

2.2. EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE MATRIZES COMPLEXAS

Uma das maneiras mais utilizadas no preparo de amostras de petróleo e derivados é a simples diluição da amostra em solventes orgânicos, antes de sua introdução no sistema cromatográfico para proceder-se à determinação de compostos sulfurados [22][48]. Entretanto, devido à grande complexidade dos derivados de petróleo, uma etapa de fracionamento pode ser necessária caso haja interesse por frações que contenham analitos de características específicas, como por exemplo, compostos sulfurados [49][50].

Entre os procedimentos de preparo de amostras para análise cromatográfica de compostos sulfurados em matrizes complexas como alimentos e bebidas, podem ser destacadas a extração líquido-líquido (LLE), métodos de análise de *headspace* (estáticos e dinâmicos) e microextração em fase sólida [4][51][53][53][55].

A extração líquido-líquido emprega grandes quantidades de solventes de variáveis toxicidades para separação de compostos. A lentidão da extração é outra desvantagem apontada frequentemente, bem como a formação de emulsões [4][56]. A adição de sais durante esse processo geralmente aumenta a eficiência de extração, embora esta adição só possa ser feita para separação de compostos com ponto de ebulição mais elevados, sob risco de haver perdas de analitos mais voláteis [4]. Para as extrações de componentes

voláteis semivoláteis de vinho, os solventes acetato de etila e misturas de pentano/diclorometano estão entre os mais utilizados [57][58][59].

A análise do *headspace* de vinhos (estático ou dinâmico) é empregada para a verificação da presença de sulfurados de alta volatilidade, através de seringas [60][61][62] ou fibras de SPME [63–65]. Para analitos com menor volatilidade, o aquecimento moderado da amostra pode ser empregado em alguns casos [60][63]. Entre outras técnicas de extração empregadas neste tipo de amostra, destacam-se a *purge and trap* [66][67], LPME (microextração em fase líquida, do inglês *liquid phase micro extraction*) [68–71] e SBSE [71][72][74][75][75][76]. A técnica de HS-SPME (análise de *headspace* por microextração em fase sólida, do inglês *headspace-solid phase micro extraction*) é descrita com maiores detalhes no item seguinte.

2.2.1 Microextração em Fase Sólida em Matrizes Complexas

Inicialmente proposta por Arthur e Pawliszyn, esta técnica emprega uma fibra de sílica recoberta com uma fase extratora, integrando as etapas de amostragem, concentração e introdução da amostra no equipamento de análise. A SPME é amplamente empregada em análises de *headspace* de amostras, principalmente para compostos voláteis, embora também seja usada nos modos direto e imersão direta [78][41]. Uma vez que a fase extratora da fibra determina a natureza dos compostos que serão coletados na mesma, a seleção desta é de grande importância [79]. As principais vantagens apresentadas pela técnica são a integração das etapas de extração e concentração, facilidade de automação, ausência do emprego de solventes e minimização do tempo de análise [80].

As análises de compostos semivoláteis podem ser realizadas através da imersão direta das fibras em amostras líquidas [80][81][83][84]. A principal desvantagem deste processo é a degradação acelerada das fibras, de forma que estas podem chegar ao término de sua vida útil após poucas análises. Uma explicação para este fenômeno é o processo de adsorção irreversível de macromoléculas da matriz no recobrimento da fibra. Além disso, podem ocorrer alterações nas propriedades do filme polimérico que recobre a

fibra [85]. A fim de evitar esta degradação, estudos têm sido realizados, por diferentes grupos, na busca de recobrimentos novos para as fibras de SPME [86].

Entre os estudos que empregaram a imersão direta de fibras em amostras complexas está o trabalho de Souza-Silva e Pawliszyn, que utilizaram uma fibra PDMS/DVB (polidimetilsiloxano/divinilbenzeno) com recobrimento de PDMS para extração de pesticidas triazois empregados na viticultura (triadimefon, penconazol, triadimenol, hexaconazol e diniconazol) por imersão direta em amostras de uvas trituradas e posterior análise por cromatografia gasosa [41]. Estas fibras protegidas por um fino filme de PDMS são designadas de "fibras protegidas" neste trabalho. A **Figura 1** exibe uma foto obtida com microscópio de varredura eletrônica da fibra e seu recobrimento de PDMS de aproximadamente 26,5 µm [41].



Figura 1 - Imagem de microscópio eletrônico de varredura de fibra de SPME com recobrimento de PDMS com aumento de 900×. Retirado de Souza-Silva *et al.*[41]

Este recobrimento age como uma barreira hidrofóbica, que dificulta a entrada de água na fibra, mas possibilita a extração de outros compostos [87]. Na ausência deste

recobrimento, esta fibra normalmente sofre graves problemas de degradação após imersão na amostra [88]. O recobrimento da fibra foi feito através da mistura do prepolímero Sylgard 184 PDMS com o agente de cura em uma razão de 10:1, seguido por centrifugação para desgaseificação e imersão da fibra nesta solução de PDMS. A retirada do excesso de polímero foi feita através da passagem da fibra por uma ponta de micropipeta de aproximadamente 350 µm de diâmetro [41].

Os autores verificaram que a fibra sem o recobrimento, após 20 extrações, teve sua eficiência de extração diminuída de 83 a 89%. Quando a fibra protegida foi utilizada, após 20 extrações houve redução de 8 a 14% na eficiência de extração dos pesticidas analisados, além de bons resultados de reprodutibilidade relativos a diferentes fibras, observando-se um desvio padrão relativo nas áreas obtidas dos pesticidas de 0,1 a 11,4%. A comparação da eficiência de extração entre as fibras com e sem recobrimento mostrou que ambas apresentaram os mesmos resultados na análise quantitativa. Estes resultados confirmaram que a fibra sem recobrimento sofreu danos resultantes de sua imersão na amostra e que a fibra protegida se apresentou resistente à exposição. Testes da vida útil foram executados através de 130 análises sucessivas com a fibra protegida, com retirada manual a cada 20 análises de gualquer resíduo de amostra presente na fibra, utilizando-se papel higiênico. Uma verificação visual da fibra por microscópio eletrônico com aumento de 900 vezes a cada 10 ciclos, não demostrou danos irreversíveis à fibra. Embora tenha sido observada uma queda na quantidade de analitos extraídos após mais de 100 análises com a mesma fibra, a proporção dos analitos entre si continuou a ser reprodutível, de forma que, com o uso de um padrão interno, tais fibras recobertas podem ser utilizadas mais de 100 vezes para determinação de pesticidas triazóis em amostras de uvas trituradas. Os autores também concluíram que os parâmetros cinéticos e termodinâmicos não foram alterados substancialmente para a fibra recoberta, quando comparados com a fibra não protegida, sendo que esta fibra oferece maior robustez para análises de amostras complexas, como é o caso de análises de amostras in vivo, e provavelmente para outras amostras complexas [41].

Risticevic *et al.* avaliaram o emprego de fibras não protegidas de SPME para metabólitos voláteis e semivoláteis de amostras complexas empregando GC×GC/TOFMS. Os autores tiveram como objetivo o desenvolvimento de um método para avaliar o perfil cromatográfico dos metabólitos de maçãs. O método de preparo pode ser verificado com maiores detalhes no artigo publicado [89]. Entre as fibras utilizadas estão PDMS, PA

13

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

(poliacrilato), CW (carbowax), DVB/CAR/PDMS (divinilbenzeno/carboxen/ polidimetilsiloxano), PDMS/DVB, CAR/PDMS (carboxen/polidimetilsiloxano) e carbopack Z/PDMS. Os melhores resultados foram obtidos com a fibra DVB/CAR/PDMS com imersão direta (DI) da fibra, sendo possível identificar tentativamente 399 metabólitos, entre estes metabólitos não relatados na literatura científica, o que deixa clara a importância de uma escolha apropriada da fibra e da fase extratora mais adequada. Desta forma, a combinação DI-SPME (extração em fase sólida por imersão direta, do inglês direct immersion solid phase microextraction) e GC×GC/TOFMS forneceu as melhores condições para a caracterização de amostras complexas, resultando em um perfil metabolômico mais amplo e completo. No entanto, a implementação de DI-SPME exige uma investigação detalhada da compatibilidade da fase de extratora escolhida com os componentes da matriz de amostras complexas [89].

2.3. CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL

A cromatografia gasosa monodimensional oferece a possibilidade de análises rápidas, baratas e relativamente simples de numerosos analitos volatilizáveis em diferentes amostras, incluindo matrizes ambientais, farmacêuticas, alimentícias e petroquímicas [61] [88]. Além destas vantagens, há a possibilidade do acoplamento de diferentes detectores para análises de analitos específicos [90]. Alguns destes detectores serão descritos nas seções a seguir. Entre as desvantagens da cromatografia monodimensional estão a baixa capacidade de picos e a dificuldade da análise de matrizes de complexidade mais elevada, como petróleo e derivados e amostras biológicas [47].

2.3.1. Análises Monodimensionais de Amostras Complexas

Dentre os detectores empregados para análise de compostos sulfurados, os mesmos se dividem em detectores universais para hidrocarbonetos e detectores específicos. Dentre os detectores universais para hidrocarbonetos, os mais utilizados são o detector de espectrometria de massas (MS) e o detector de ionização em chama (FID, do

inglês *flame ionization detector*). O MS é usado tanto para identificação dos analitos, como para quantificação, em especial no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM, do inglês *selected ion monitoring*) [91]. Por outro lado, os detectores seletivos são empregados para análise quantitativa, já que sua sensibilidade é maior para compostos orgânicos com heteroátomos específicos. Dentre estes, pode-se citar o detector de quimiluminescência de enxofre (SCD) [92][93], NCD (detector de quimiluminescência de initrogênio, do inglês *nitrogen chemiluminescence detector*) [94], NPD (detector de nitrogênio-fósforo, do inglês *nitrogen–phosphorus detector*) [95–97], entre outros.

O detector de ionização em chama apresenta entre suas vantagens a alta sensibilidade, baixo custo de aquisição e manutenção e a capacidade de detecção universal de hidrocarbonetos. Porém, a dificuldade para a identificação de compostos sem a disponibilidade de um padrão analítico, bem como sua menor sensibilidade para compostos que contêm heteroátomos faz com que este detector seja pouco usado atualmente para a análise de compostos orgânicos sulfurados em amostras de alta complexidade [98]. Em grande parte dos artigos publicados, o FID é empregado para a obtenção de um perfil geral da amostra ou quantificação de hidrocarbonetos, sendo utilizados outros detectores como espectrômetros de massas para confirmação da identidade dos compostos ou detectores específicos para quantificação de certos analitos sulfurados, como SCD [90][91].

Um método analítico para separação de tiofenos condensados (PASH, heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos, do inglês *polycyclic aromatic sulfur heterocycles*) e outros tipos de compostos sulfurados como tióis, sulfetos e dissulfetos, baseado na técnica preparativa conhecida como cromatografia por troca de ligantes (LEC, do inglês *ligand-exchange chromatography*), foi descrito por Nishioka. Este método foi empregado para frações aromáticas de petróleo bruto e extrato de carvão para obtenção de diferentes frações de PASH e SPAC (compostos policíclicos aromáticos, do inglês *sulfur polycyclic aromatic compounds*). Devido à grande similaridade dos analitos, o fracionamento por LEC utilizando sílica gel impregnado com PdCl₂ foi empregado para isolamento das frações. As frações foram analisadas com GC-FID e detector fotométrico de chama (FPD, do inglês *flame photometric detector*), além de GC/MS. Foram encontrados vários SPAC em baixas concentrações. A maior parte da fração SPAC do petróleo bruto era composta de alquil fenil dissulfetos, enquanto que o extrato de carvão continha alquil fenil tiofeno e propil naftil sulfeto. O detector por ionização em chama foi empregado para a semiquantificação de

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

compostos sulfurados, que consistiu na comparação das áreas dos picos e o uso de um fator de resposta determinado através da injeção de um padrão de dibenzotiofeno. Já o MS foi utilizado para a identificação dos compostos empregando o modo de varredura para aquisição dos espectros de massas [99].

Lang et al. propuseram um método analítico para identificação de derramamentos de gasolina e diesel, onde empregaram GC-FID e GC/MS. O artigo descreve uma estratégia forense para obtenção de informações como histórico do local de operação, geologia/hidrogeologia, obtenção do perfil da amostra por GC-FID e determinação de compostos voláteis e semivoláteis por GC/MS nos modos de varredura e SIM, tendo com objetivo de identificação da fonte do derramamento. O emprego do GC-FID possibilitou a identificação dos perfis de contaminação das duas áreas afetadas, além da diferenciação da área contaminada por diesel da área contaminada por gasolina. Os dados do detector MS permitiram afirmar que a contaminação atual não foi causada pelo posto de combustível que opera na região atualmente, indicando a ocorrência de vários derramamentos oriundos de fontes diferentes. A distribuição similar de compostos estáveis da gasolina como o C3-alquil benzeno e as proporções consistentes de pares de compostos, como sesquiterpenos com 14 e 15 carbonos, com solubilidades próximas, permitem afirmar que a contaminação do lençol foi causada pelo poço subterrâneo do posto de combustíveis. As amostras de diesel provenientes da área de contaminação exibiram certa degradação e as proporções de biomarcadores como sesquiterpenos e hidrocarbonetos poliaromáticos alquilados demonstraram a diferença do diesel derramado para o diesel novo, indicando diferentes fontes de óleo bruto, processos de refino ou ambos [100].

O grupo de Marin *et al.* utilizaram quatro detectores (FID, SCD, NCD e TOFMS) para determinação das classes de compostos e quantificação do percentual de massa de analitos sulfurados e nitrogenados em óleo de xisto betuminoso. Os padrões internos escolhidos foram 3-clorotiofeno e 2-cloropiridina, sendo estes adicionados a cada uma das quatro amostras de xisto analisadas. As amostras foram analisadas no SCD e NCD e FID sem nenhuma etapa de preparo. Para as injeções no cromatógrafo acoplado ao TOFMS, as amostras foram preparadas com uma extração em fase sólida utilizando sílica, e ativação com hexano. Aproximadamente 2 mL da amostra foram separados com hexano, diclorometano e acetona para obtenção das frações contendo hidrocarbonetos, e duas frações de nitrogenados, respectivamente. Entre as classes identificadas estão parafinas,
isoparafinas, óleofinas/mononaftenos, dinaftenos, monoaromáticos, naftenoaromáticos, diaromáticos, naftenodiaromáticos, triaromáticos, tióis/sulfetos, benzotiofenos, naftobenzotiofenos, dibenzotiofenos, piridinas, anilinas, quinolinas, indóis, acridinas, carbazóis e fenóis. Cerca de 2% da massa da amostra correspondeu a compostos sulfurados e 4% a nitrogenados, sendo estes analitos quantificados com os detectores seletivos [101].

2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

A cromatografia bidimensional abrangente tem como principal diferença frente à cromatografia monodimensional o uso sequencial de duas colunas cromatográficas. Estas duas colunas são conectadas através de um modulador, que tem como função focalizar e liberar integralmente o eluente da primeira para a segunda coluna [100][101]. O modulador focaliza o eluente que sai da primeira para a segunda coluna de forma sequencial, com objetivo de manter a separação obtida com o uso da coluna da primeira dimensão (¹D), sendo considerado ideal de 3 a 4 amostragens para cada pico proveniente da primeira coluna cromatográfica para análises qualitativas. O tempo de duração de cada uma destas amostragens é denominado período de modulação, e é o mesmo tempo de separação da coluna na segunda dimensão [104]. Uma vez que esse período é relativamente curto (entre 2 e 15 segundos) quando comparado com a separação na primeira dimensão, a separação que ocorre na segunda coluna é considerada isotérmica [105].

Utilizando-se um ajuste adequado do período de modulação de modo a evitar o alargamento dos sinais, a razão sinal/ruído pode sofrer um aumento de aproximadamente 10 vezes, em alguns casos, quando comparado com a cromatografia monodimensional.

Na cromatografia bidimensional de frações parciais, somente uma pequena parte da amostra separada é injetada na segunda coluna, sem o auxílio de um modulador. O termo abrangente é empregado para designar as separações cromatográficas onde todo o eluente, ou uma fração representativa deste, é inserido na coluna da segunda dimensão [104][105][106].

Quando as separações que ocorrem nas duas colunas ocorrem por mecanismos de separação independentes entre si, como por exemplo, por diferença de ponto de ebulição

dos compostos na coluna da ¹D, e por diferença de polaridade na coluna da ²D (segunda dimensão), o jogo de colunas é dito ortogonal. As separações bidimensionais abrangentes geralmente são executadas empregando colunas de baixa polaridade na primeira dimensão e média ou alta polaridade na segunda dimensão. Também podem ser utilizados conjuntos inversos, que podem oferecer vantagens em certos casos devido à ampla combinação dimensionalidade do sistema cromatográfico e da amostra [104][109][110].

Quando comparada com a cromatografia monodimensional, a cromatografia bidimensional abrangente apresenta como principais vantagens a maior capacidade de pico, maior poder de resolução, maior sensibilidade devido à concentração das bandas cromatográficas e a formação de padrões de eluições nos cromatogramas para compostos de estruturas similares, também conhecido como efeito de estruturação, o qual facilita a identificação dos compostos. No caso de amostras petroquímicas, a estruturação do cromatograma apresenta um aspecto peculiar e é chamada de "efeito telhado" [104, 109–111]. Entre as desvantagens que podem ser citadas estão o alto custo de instalação e manutenção do equipamento, além da complexidade de utilização deste, bem como a complexidade inerente ao tratamento de um grande número de dados fornecidos pela técnica [111].

2.4.1. Análises Bidimensionais de Amostras Complexas

As desvantagens do FID relativamente à identificação de compostos em amostras complexas podem ser amenizadas com o emprego da cromatografia bidimensional. Hua *et al.* empregaram um método para separação, identificação e quantificação de compostos orgânicos contendo enxofre em amostras de fluído catalítico de craqueamento e óleo diesel de resíduo de fluído catalítico de craqueamento, usando cromatografia bidimensional acoplada a um detector de quimiluminescência de enxofre (do inglês *sulfur chemiluminescence detector* – SCD). Os resultados obtidos foram comparados com aqueles provenientes de GC×GC-FID. Também foi utilizada para comparação a norma ASTM D 4294, que recomenda o uso de espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva para determinação de enxofre em petróleo e derivados de petróleo. Foi observada uma boa concordância dos resultados do método cromatográfico empregado com aqueles obtidos com a norma, com variação de 6,02% ou inferior entre os resultados

obtidos através dos diferentes métodos, confirmando a eficiência do procedimento proposto [24].

Toraman et al. utilizaram um sistema cromatográfico bidimensional acoplado a múltiplos detectores para determinação qualitativa e quantitativa dos componentes de óleo de pirólise de resíduo de plástico. A amostra foi preparada através de uma pirólise rápida. Uma etapa de extração em fase sólida (do inglês, solid phase extraction) com sílica foi aplicada para extrair e separar os compostos nitrogenados em frações básicas e neutras. Diferentes jogos de colunas foram testados, incluindo RTX-1 PONA (100% dimetil polisiloxano), BPX-50 (50% fenil, 50% dimetilpolisiloxano), RXi-5ms (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) e IL-59. Os detectores empregados para a determinação dos analitos foram um FID, SCD, NCD e TOFMS. Foram determinados hidrocarbonetos como parafinas, olefinas, naftenos, compostos mono, di, tri e tetraromáticos; compostos nitrogenados como nitrilas, piridinas, quinolinas; sulfurados como tióis, sulfetos, tiofenos, dissulfetos, benzo e dibenzotiofenos; oxigenados como cetonas, fenóis, aldeídos, éteres, entre outros. Os dados obtidos com o FID foram usados para a quantificação dos hidrocarbonetos, enquanto que os detectores específicos para enxofre e nitrogênio foram empregados para quantificação de seus respectivos analitos. Os compostos oxigenados foram quantificados por TOFMS. Os melhores resultados de separação foram aqueles obtidos com uma coluna de baixa polaridade na primeira dimensão (RTX-1 PONA) e uma de média polaridade na segunda dimensão (BPX-50). A maior parte do óleo de pirólise consistiu em hidrocarbonetos (91% da massa), com compostos aromáticos representando 66% destes. Analitos contendo nitrogênio representaram 6,4% do total e 0,6% continham enxofre, de acordo com os valores obtidos via análise elementar [112].

A análise da fração solúvel em diclorometano de uma amostra de óleo de xisto betuminoso da Jordânia foi realizada por Marriott *et al.* Foram empregadas cromatografia gasosa monodimensional, bidimensional abrangente e bidimensional de frações parciais, acopladas a um FID para obter o perfil geral da amostra e espectrometria de massa para identificação dos compostos. Os autores destacaram a boa separação entre as classes de compostos alcanos e aromáticos no sistema cromatográfico bidimensional abrangente, especialmente devido a sua maior seletividade e capacidade de pico. Além disso, os analitos sulfurados foram identificados com maior facilidade nas análises bidimensionais que nas monodimensionais [113].

Reddy et al. investigaram a composição de misturas complexas não resolvidas (UCM, do inglês unresolved complex mixture) através da comparação de frações de maltenos de três amostras de petróleo com a utilização de GC×GC/TOFMS e GC×GC-FID. Os autores definiram estas UCM como uma região onde mais de 25% dos picos coeluem tanto na ¹D quanto na ²D. Ambos os equipamentos bidimensionais empregaram colunas RTX-1 e BPX-50 para primeira e segunda dimensão, respectivamente. A quantificação dos hidrocarbonetos poliaromáticos e outros biomarcadores empregou o FID, enquanto que a avaliação qualitativa foi feita por MS no modo varredura, empregando padrões analíticos. Foi observado um aumento na aromaticidade dos compostos com o aumento da massa molecular dos compostos. O grau de degradação por desidrogenação e craqueamentos dos hidrocarbonetos das amostras pode ser avaliado a partir da maturidade térmica e grau de alguilação dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Foi encontrada grande complexidade nas amostras de petróleo nos seus estágios iniciais de maturação térmica, enquanto esta complexidade mostrou-se menor após reações de desidrogenação, dealguilação e das reações de condensação associadas à pirólise, dado o aumento de temperatura e exposição da amostra a compostos oxidantes [114].

O emprego de GC×GC-FID e GC×GC/MS com modulador de fluxo para quantificação de hidrocarbonetos em mistura padrão e em uma amostra de querosene foi feito por Armstrong *et al.* Foi avaliada a influência da frequência de aquisição de dados nos resultados qualitativos e quantitativos. Colunas DB-5MS e HP-INNOWax foram utilizadas na primeira e segunda dimensão, respectivamente. Tendo em vista que no FID a taxa de aquisição de dados foi de 100 Hz, os resultados cromatográficos obtidos com este detector foram comparados àqueles adquiridos com o MS, cujas taxas de aquisição variaram de 5,27 a 25 Hz para uma faixa de varredura de 40 a 300 m/z. Embora o MS tenha demonstrado certa perda na sensibilidade quando são empregadas altas frequências de aquisição, ambos os detectores podem ser utilizados para quantificação dos padrões presentes neste estudo, desde que haja uma taxa de aquisição mínima de 20 Hz. Dentre os principais resultados obtidos, foi observado que uma maior frequência na aquisição dos dados resultou em uma melhor caracterização do formato dos picos cromatográficos, menor sensibilidade e piora na qualidade dos espectros de massas adquiridos [115].

Azevedo e colaboradores executaram a análise de especiação de sulfurados em petróleo. A análise qualitativa e semiquantitativa de OSC foi possível sem preparo prévio da amostra. A coluna empregada na ¹D foi uma HP-5MS e uma BPX-50 na ²D. Foi utilizado

um GC×GC/TOFMS e uma varredura de massas de 40 a 600 Dalton para a separação e identificação tentativa por comparação de espectros de massas dos analitos. A semiquantificação foi feita através do uso de padrões internos como *n*-tetracosano-d₅₀ e pireno-d₁₀. Foram encontradas diversas classes de hidrocarbonetos sulfurados como sulfetos, dissulfetos, tióis, tetrahidrotiofenos, tiociclohexanos, tiofenos e benzo-, benzohidro-, dibenzo- e benzonaftotiofenos. As concentrações totais de enxofre nas amostras de petróleo variaram entre 4,740 e 60,363 µg g⁻¹ [22].

Mitrevski e Marriot avaliaram o uso de um quadrupolo e espectrômetro por tempo de voo para cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC/Q-TOFMS). O equipamento é capaz de operar no modo normal de varredura, no modo SIM, ou usando os dois espectrômetros sequencialmente (MS/MS). Foi utilizada uma taxa de aquisição de espectros de 50 Hz no modo varredura. No modo MS/MS, foram obtidas taxas de aquisição proporcionais ao número de íons precursores desejados, sendo verificados ~ 31 Hz para um íon, ~ 17 Hz para dois íons, e ~ 4 Hz para oito íons. Quando foi utilizado o modo varredura em adição ao modo MS/MS, as taxas de aquisição foram ainda menores. Os testes foram executados com misturas de alcanos lineares entre C13 e C16, ésteres metílicos de ácidos graxos, além de uma amostra de xisto betuminoso para confirmação dos resultados. Foi verificado que o equipamento foi capaz de gerar leituras suficientes para cada pico no modo varredura ou no modo MS/MS desde que apenas um ou dois íons sejam selecionados. A deconvolução espectral exibiu melhores resultados na cromatografia bidimensional que na monodimensional. Os autores relataram dificuldades para visualização de resultados obtidos empregando os dois métodos de aquisição simultaneamente [51].

2.5. FASES ESTACIONÁRIAS PARA SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM MATRIZES COMPLEXAS

As análises de OSC em amostras de petróleo e derivados geralmente empregam colunas como DB-5 e DB-17, como pode ser verificado na **Tabela I**. A **Tabela I** apresenta informações sobre pares de compostos sulfurados de matrizes distintas, que são separados em diferentes fases estacionárias. Não foram encontrados na literatura científica outros artigos além destes citados que relatem o uso de colunas de líquido iônico para análises de sulfurados em amostras complexas.

Tabela I – Informações sobre as colunas utilizadas em análises cromatográficas monodimensionais de compostos sulfurados em

derivados de petroleo descritas na interatura científica	derivados	de	petróleo	descritas na	literatura	científica
--	-----------	----	----------	--------------	------------	------------

Coluna	Pares de compostos separados	Matriz	Referência
IL-59 ^a	PAH/PASH; padrões aromáticos/alquilados	Padrões / gasóleo de vácuo	[31]
IL-60; IL61; IL- 76; IL-111	PASH	Padrões	[116]
		Padrões; Alcatrão de carvão / petróleo bruto /	
DB-5; BT/ DB-5; DBT HP5; ZB- Me- 5 ^b Me-	BT/FT; 3-Me-BT/2-Me-DBT; DBT/N[1,2- <i>b</i>]T; 2-Me- DBT/3-Me-BT; 4-Me-DBT/1-Me-DBT; 4-Me-DBT/2- Me-N[2,1- <i>b</i>]T; 4,6-DiMe-DBT/2-Et-DBT; 1,7-DiMe- DBT/1.9-DiMe-DBT: BNT/2.3-DiMe-BT	óleo de decantação; padrões; petróleo bruto /	
		xisto betuminoso; petróleo bruto; Gasóleo de	[119–125]
		vácuo / gasolina; Alcatrão de carvão / petróleo	
		bruto / xisto betuminoso	
	4,6-DiMe-DBT/2-Et-DBT; N[2,1- <i>b</i>]T/N[1,2- <i>b</i>]T ; N[2,1- <i>b</i>]T/1,3-DiMe-DBT; 1,7-DiMe-DBT/1,9-DiMe- DBT	Alcatrão de carvão / petróleo bruto / óleo de	
DB-17;HP-		decantação; gasóleo de vácuo / gasolina;	[115-121]
17,20-30		padrões	
Rt-2330;		Alcatrão de carvão / petróleo bruto / xisto	[400]
BPX-70; SP-2331 ^d	DBT/N[1,2-b]T; N[2,1-b]T/antraceno	betuminoso	[123]
DB-1; HP- 1; ZB-1 ^e	2-Me-DBT/5-/6-Me-BT; 2-Me-DBT/3-/4-Me-BT; 3- Me-DBT	Gasóleo de vácuo / gasolina	[90][120]

Todas as colunas estão descritas com seus nomes comerciais; ^a1,12-di(tripropilfosfônio)dodecano bis(trifluorometilsulfonil)imida; ^b 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano; ^c 50% fenil 50% dimetilpolisiloxano; ^d90% bis-cianopropil,10% cianopropil fenil polisiloxano; ^e100% dimetil polisiloxano; PAH: hidrocarbonetos poliaromáticos; PASH: heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos; BT: benzotiofeno; FT: fenantreno; 3-Me-BT: 3-metil-benzotiofeno; 2-Me-DBT: 2-metil-dibenzotiofeno; DBT: dibenzotiofeno; N[1,2-*b*]T: nafto[1,2-*b*]tiofeno; 3-Me-BT: 3-metil-benzotiofeno; 1-Me-DBT: 1-metil dibenzotiofeno; 2-Me-N[2,1-*b*]T: 2-metil nafto[2,1-*b*]tiofeno; 4-Me-BT: 4-metil-benzotiofeno; 1,7-DiMe-DBT: 1,7-dimetil-dibenzotiofeno; 1,9-DiMe-DBT: 1,9-dimetil-dibenzotiofeno; BNT: benzonaftotiofeno; 2,3-DiMe-BT: 2,3-dimetil-benzotiofeno; 4,6-dimetil-dibenzotiofeno; N[2,1-*b*]T: nafto[2,1-*b*]tiofeno; 1,3-DiMe-DBT: 1,3-dimetil-dibenzotiofeno; 5-Me-BT: 5-metil-benzotiofeno; 6-Me-BT: 6-metil-benzotiofeno

Líquidos iônicos são definidos como solventes compostos inteiramente de íons [124]. O primeiro líquido iônico resistente à água e ao ar foi reportado por Wilkes e Zawarotko em 1992 [125], sendo que a partir disto, tiveram início os estudos para uso destes sais orgânicos em colunas capilares para aplicações cromatográficas [126].

Para seu uso como fase estacionária de uma coluna capilar é necessário que o sal seja líquido à temperatura de 20 °C, ou seja, tenha um baixo ponto de fusão. Além disso, deve possuir uma alta estabilidade térmica, alta viscosidade para apresentar maior estabilidade como filme a altas temperaturas e solubilidade adequada em um solvente orgânico para facilitar o recobrimento da coluna [124][122]. Os líquidos iônicos empregados em colunas capilares geralmente possuem um cátion orgânico que contém nitrogênio ou fósforo (alquil imidazólio ou fosfônio), cuja carga elétrica é compensada por ânion orgânico ou inorgânico [127][128][129]. Estes últimos compõem as colunas de líquido iônico que foram testadas neste trabalho e apresentam maior estabilidade térmica quando comparado com aqueles baseados em sais nitrogenados orgânicos [124].

Entre as aplicações de colunas capilares de líquidos iônicos para análises monodimensionais destacam-se a separação de ésteres metílicos de ácidos graxos em amostras de biodiesel [130], leite [131], gordura de peixe [132], óleos essenciais [133][134], nitrosaminas em esgoto, [135] entre outras aplicações.

No que diz respeito à análise de amostras de derivados de petróleo, cabe destacar o trabalho de Weber e Harynuk, onde foram analisados alquil fosfatos neste tipo de amostra. Essa classe de compostos causa envenenamento de catalisadores e pode danificar equipamentos durante o processamento do petróleo. As análises foram inicialmente feitas em uma coluna DB-5 e posteriormente repetidas nas colunas de líquido iônico IL-61, IL-82, IL-100 e IL-111 utilizando-se rampas de aquecimento isotérmicas e detector de espectrometria de massas quadrupolar. Foi demonstrada a relação entre a ordem de eluição e temperatura para membros de uma série homóloga de compostos. No caso de maior destaque, o composto tri-hexil fosfato eluiu antes do tri-octil fosfato a baixas temperaturas, mas a temperaturas mais elevadas, essa ordem foi invertida [136].

Em análises cromatográficas bidimensionais abrangentes, outros trabalhos empregaram colunas de líquidos iônicos para determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos em amostras de óleos vegetais [137] e de algas [138], pesticidas em amostras de

água [139], compostos alergênicos em perfumes [140], etanol e água em amostras de bebidas e enxaguante bucal [141] e bifenilas policlorados em soluções padrão [142][143].

Hidrocarbonetos aromáticos foram separados em GC×GC-FID em amostras de gasolina e fluído catalítico de craqueamento por Armstrong *et al.* Entre os analitos que foram quantificados estão benzeno, tolueno, etil benzeno, xileno (BTEX) e hidrocarbonetos aromáticos C9 a C11, devido à importância da concentração destes para o desenvolvimento de processos e do controle de qualidade em refinarias. As separações foram executadas por cromatografia bidimensional abrangente acoplada a um FID. As colunas IL-100 e IL-111 foram empregadas em um arranjo inverso, ou seja, a coluna de líquido iônico foi usada na primeira dimensão, e na segunda dimensão, uma coluna HP-5MS de menor polaridade. A coluna IL-111 apresentou melhores resultados, particularmente para a determinação dos hidrocarbonetos entre C9 e C11 [144].

As colunas IL-59 e a IL-60 apresentam a mesma estrutura molecular (**Figura A1**, **Apêndice 8.1**), entretanto, procedimentos envolvidos na fabricação da IL60 fazem com que esta seja mais inerte e apresente um sangramento menor [145].

2.6. PARÂMETROS EMPREGADOS PARA AVALIAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS DE COLUNAS CROMATOGRÁFICAS E PARA IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS

Existem vários parâmetros que podem ser empregados para avaliação de fases estacionárias de colunas cromatográficas. Dentre estes podem ser citados os que se referem à linearidade, ruído, robustez, resolução, fator de separação, razão sinal/ruído entre outros. As fórmulas empregadas para o cálculo destes parâmetros também são variadas [146, 147]. Os métodos de cálculo empregados neste trabalho estão descritos nos sub itens que se seguem.

2.6.1. Resolução monodimensional (R_S) e bidimensional (Rs_{2D})

As equações 1 e 2 apresentam as fórmulas de cálculo da resolução cromatográfica mono e bidimensional de dois componentes. Estes termos expressam a separação de dois componentes na mistura e um valor superior a 1,5 é considerado adequado [33][144-147].

Para o cálculo de resolução na cromatografia monodimensional é utilizada a equação 1:

Eq. 1:
$$R_S = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(\omega_1 + \omega_2)}$$

Onde t_{R2} é o tempo de retenção do pico a ser avaliado e t_{R1} é o tempo de retenção do pico anterior a ele. ω_1 e ω_2 são as larguras dos picos em suas respectivas bases.

Na cromatografia bidimensional a equação 2 é empregada para o cálculo da resolução:

Eq. 2:
$$R_{s_{2D}} = \sqrt{\frac{2(\Delta^{1}t_{R})^{2}}{(1_{\omega_{A}} + 1_{\omega_{B}})^{2}} + \frac{2(\Delta^{2}t_{R})^{2}}{(2_{\omega_{A}} + 2_{\omega_{B}})^{2}}}$$

Onde $\Delta^1 t_R$ é a diferença dos tempos de retenção medidos no ápice dos picos na primeira dimensão, $\Delta^2 t_R$ é a diferença dos tempos de retenção medidos no ápice dos picos na segunda dimensão, ${}^1\omega_A$ e ${}^1\omega_B$ são as larguras dos picos avaliadas na primeira dimensão e ${}^2\omega_A$ e ${}^2\omega_B$ são as larguras dos picos avaliadas na segunda dimensão.

2.6.2. Fator de separação (α)

Este termo demonstra o valor de retenção relativa de dois componentes adjacentes. Para este cálculo é utilizado o pico a ser avaliado e o pico imediatamente anterior a este. Por convenção, o valor resultante é sempre maior do que 1 [147][148].

Eq. 3:
$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}$$

Onde k_2 e k_1 expressam a razão entre os tempos de retenção relativa dos dois picos cromatográficos das substâncias avaliadas.

2.6.3. Fator de assimetria (A_s)

Este termo está relacionado à eficiência e resolução cromatográfica da análise. De uma forma geral, valores entre 0,8 e 1,2 de assimetria são considerados satisfatórios, com pouca ou nenhuma distorção nos picos cromatográficos [146][147]. Na cromatografia bidimensional, emprega-se o pico modulado de maior intensidade para o cálculo do fator de assimetria.



Figura 2 - Pico cromatográfico demonstrando os valores de largura de pico utilizados para cálculo de fator de assimetria

Eq. 4:
$$\frac{B_{0,10}}{A_{0,10}}$$

Onde $B_{0,10}$ e $A_{0,10}$ são as meia-larguras do pico a 10% da altura do pico, conforme apresentado na **Figura 2**.

2.6.4. Aproveitamento do espaço bidimensional

Vários autores sugerem diferentes formas para cálculo do aproveitamento do espaço cromatográfico bidimensional, valor diretamente afetado pela ortogonalidade do conjunto de colunas empregadas na análise [143][148]. Uma equação que avalia o percentual de espaço cromatográfico bidimensional da análise, inicialmente proposta por Hennion *et al.*, [31][149] pode ser utilizada como forma de avaliar resultados obtidos através de diferentes parâmetros cromatográficos. Este método específico pode ser destacado devido à sua simplicidade, por não exigir a utilização de métodos quimiométricos e por existir na literatura aplicação destes cálculos para amostras similares às deste trabalho [153][154].

Eq. 5:
$$Ocupação 2D = \frac{{}^{1}t_{Ra} - {}^{1}t_{Rb}}{{}^{1}Tr} \times \frac{{}^{2}t_{Rc} - {}^{2}t_{Rd}}{P_{M}}$$

Onde ${}^{1}t_{R_{a}}$ e ${}^{1}t_{R_{b}}$ são os tempos de retenção do primeiro e do último composto eluídos na primeira dimensão, respectivamente. As variáveis ${}^{2}t_{R_{c}}$ e ${}^{2}t_{R_{d}}$ são os tempos de retenção do primeiro e do último composto eluídos na segunda dimensão, respectivamente. O valor para ${}^{1}Tr$ é o tempo total da análise cromatográfica e P_{M} é o período de modulação utilizado.

2.6.5. Índice de retenção de van den Dool e Kratz

O índice de retenção inicialmente desenvolvido por Kovats para análises isotérmicas em cromatografia gasosa, foi posteriormente modificado por van den Dool e Kratz para análises com programação linear de temperatura [152][153]. Quando o padrão analítico do composto não está disponível, o emprego destes índices de retenção aumenta a confiabilidade da identificação tentativa de compostos.

Eq. 6:
$$LTPRI_i = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

Onde *n* é o número de carbonos do alcano linear que elui antes do analito, t_R é o tempo de retenção, sendo *i* usado para representar o analito, *n* para o alcano que elui antes do analito e n + 1 para o alcano que elui depois do analito.

2.6.6. Índice de retenção de Lee

De forma similar ao índice de van den Dool e Kratz, o índice de Lee é empregado para identificação tentativa de compostos, especialmente para compostos sulfurados [157]. Diferentemente do índice anterior, que usa alcanos lineares, neste caso são empregados compostos aromáticos para o cálculo, desta forma, aumentando a confiabilidade para a identificação tentativa de compostos orgânicos sulfurados [116].

Eq. 7:
$$RI_i = RI_B + \left(\frac{t_{R_i} - t_{R_B}}{t_{R_{(B+1)}} - t_{R_B}}\right) \times 100$$

Onde RI_B é o índice de retenção para o composto sulfurado que elui antes do analito. Este valor é 200 para naftaleno, 300 para fenantreno, 400 para criseno, 450 para benzo[a]pireno e 500 para benzo[g,h,i]perileno. A variável t_{R_i} é o tempo de retenção do analito e t_{R_B} e $t_{R_{(B+1)}}$ os tempos de retenção dos componentes sulfurados padrão, que eluem antes e depois do analito, respectivamente.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. AMOSTRAS E PADRÕES ANALÍTICOS

As sete amostras de derivados de petróleo foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobras e constam na **Tabela II**.

Código da amostra	Descrição
N1	Nafta
N2	Nafta
DI	Diesel
DL	Diesel leve
DP	Diesel pesado
LCO	Óleo leve de reciclo
GOLK	Gasóleo leve de coque

Tabela II – Descrição das amostras petroquímicas analisadas

No fluxograma da **Figura 3** podem-se verificar quais foram os pontos de coleta das amostras em diferentes estágios do processo, indicados pela cor azul da caixa de texto. Segundo as informações cedidas pela Petrobras, a amostra DI (diesel) é composta por uma mistura de 53,65% de DP (diesel pesado), 15,36% de DL (diesel leve), 20,48% de LCO (óleo leve de reciclo, do inglês *light circulating oil*) e 10,51% de GOLK (gasóleo leve de coque).



Figura 3 - Fluxograma de processo de destilação fracionada e pontos de coleta das amostras em estudo (adaptado de desenho esquemático informado via comunicação pessoal com Raissa Maria Cotta Ferreira da Silva - Petrobras)

A **Figura 4** mostra, de maneira simplificada, todas as etapas experimentais desenvolvidas ao longo deste trabalho. Maiores detalhes serão descritos nas próximas seções.



Figura 4 - Fluxograma simplificado da parte experimental executada durante este trabalho

O processo de preparo das amostras de diesel e nafta consistiu na diluição destas em diclorometano (grau cromatográfico, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA). Foram diluídos 100 µL de amostra em 2 mL de solvente (diluição de 20 vezes) para as análises cromatográficas monodimensionais, conforme pode ser observado na **Figura 5**.



Figura 5 - Fluxograma das análises cromatográficas monodimensionais

Para as análises cromatográficas bidimensionais foram diluídos 50 µL de amostra em 2 mL de diclorometano (diluição de 40 vezes), conforme a **Figura 6**.





Figura 6 - Fluxograma das análises cromatográficas bidimensionais

As concentrações finais das amostras foram de 53,6 µg mL⁻¹ para as análises monodimensionais e 26,8 µg mL⁻¹ para as análises bidimensionais. Uma maior diluição neste último caso foi necessária devido à maior sensibilidade do detector do equipamento bidimensional.

As amostras empregadas nos testes preliminares com HS-SPME e DI-SPME foram vinho tinto, vinho branco Sauvignon Blanc, cachaça, suco de maçã comercial e maçãs trituradas, conforme a **Figura 7**.



Figura 7 - Fluxograma das análises de microextração em fase sólida mono e bidimensionais

Estas amostras foram selecionadas devido a sua utilização em análises de SPME encontradas na literatura científica[158][89][74][63][82]. A amostra de vinho tinto foi fornecida pela vinícola Casa Valduga, sendo preparado com uva Merlot, safra 2013, teor alcoólico 13,9%. As demais amostras foram adquiridas em estabelecimentos comerciais locais.

Entre as classes de padrões sulfurados utilizados neste trabalho estão sulfetos, di- e trissulfetos, tiois, PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos) e outros organossulfurados (**Tabela III**), além de uma solução de padrões de alcanos lineares diluída em diclorometano (C_6 - C_{30} , aprox. 1% v/v). Estes padrões foram adquiridos de Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA. A lista completa de padrões e seus íons característicos, a partir da fragmentação por impacto eletrônico a 70 eV, encontra-se na **Tabela III**. Os íons utilizados para as análises cromatográficas monodimensionais com modulador quadrupolo no modo SIM estão destacados em negrito.

Tabela III - Compostos padrão utilizados para identificação positiva de compostos e
íons característicos

Nome do composto	Íons principais	CAS
1,2-propanoditiol	108 /74/61	814-67-5
2-metil-1-butanotiol	70/57/56	1878-18-8
3-metil-1-butanotiol	70 /55/ 57	541-31-1
1-nonanotiol	160 /126/ 97 /83	1455-21-6
1-pentanotiol	104/ 70 /55/42	110-66-7
2-metil-2-butanotiol	104/75/ 71 /55	1679-09-0
2-metil-2-undecanotiol	97 /83/84/ 70 /69/ 57	10059-13-9
acenafteno	153/76/154/155	83-32-9
acenaftileno	152/153/76	208-96-8
antraceno	178/152/179	120-12-7
azuleno	128/102/129	275-51-4
benzo[a]antraceno	228/229/114/101	56-55-3
benzenometanotiol	124/ 91 /65	100-53-8
benzenotiol	110/111 /66/84/77	108-98-5
benzo[b]tiofeno	134 /135/ 89/108	95-15-8
benzo[e]pireno	252/253/ 125 /224	192-97-2
benzo[j]fluoranteno	252/253/ 126 /224/113	205-82-3
2,2'-tio-bis-butano	146/117/75/ 61/57	626-26-6
criseno	228/114/202	218-01-9
dibenzotiofeno	184 /152/139/92	132-65-0
di-etil dissulfeto	122 /94/66/79	110-81-6
di-isopropil sulfeto	118/103/76/ 61/43	625-80-9
di-metil trissulfeto	126/111 /79/64	3658-80-8
(1,1-dimetiletil)(1-metil-propil) dissulfeto	178/ 122/57	72437-46-8
(1-metil-etil) (1,1-di-metil-etil) dissulfeto	164/ 108 /57	43022-60-2
1-metil-etil propil dissulfeto	150/ 108 /66/ 43	33672-51-4
bis(1-metil-etil) dissulfeto	150/ 108 /66/ 43	4253-89-8
bis(2-metil-propil) dissulfeto	178/ 122/57	1518-72-5
bis(4-metil-fenil) dissulfeto	246/ 123 /213/182/77	103-19-5
di-butil dissulfeto	178/ 122/57	629-45-8

di-metil dissulfeto	94/96/79/81/ 61 /45	624-92-0
di-pentil dissulfeto	206/136/ 71/43	112-51-6
di-propil dissulfeto	150/ 108 /66/ 43	629-19-6
di-tert-butil dissulfeto	122/ 57 /58	110-06-5
1,1-bis(etil-tio)-etano	150/ 89/61	14252-42-7
etil <i>n-</i> propil dissulfeto	136/94/66/ 43	30453-31-7
fenantreno	178/152/ 89 /76	85-01-8
fluoranteno	202/203/101	206-44-0
fluoreno	166/139/82/115/69	86-73-7
isopentil <i>n</i> -hexil dissulfeto	220/136/150/85/ 71	72437-56-0
isopropil isobutil dissulfeto	164/122/ 108/57 /66	67421-82-3
metil pentil dissulfeto	150/80/ 71 /64/55/ 43	72437-68-4
<i>n-</i> butil <i>n</i> -pentil dissulfeto	192/ 122 /136/103/ 71	72437-52-6
<i>n-</i> pentil <i>n</i> -hexil dissulfeto	150/136/117/85/ 71	93305-73-8
1,1'-tio-bis-pentano	174/117/103/ 70/61	872-10-6
perileno	252/ 126/125/112	198-55-0
1-[(1-metil-etil)tio]-propano	118/103/ 89 /76/ 61 /55	5008-73-1
2-(etil-tio)-propano	104/ 89 /75/62/47/ 43	5145-99-3
propil <i>n</i> -butil dissulfeto	164/ 108/122/57 /66	72437-64-0
pireno	202/101	129-00-0
2-etil-tiofeno	112/97 /45	872-55-9
2-metil-tiofeno	98/97 /69/58/45	554-14-3
3-metil-tiofeno	98/97 /69/53/45	616-44-4
tetra-hidro-tiofeno	88/87/ 61 /54/45	110-01-0

3.2. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS MONO E BIDIMENSIONAIS

A análise qualitativa dos compostos foi feita de duas formas: identificação positiva e identificação tentativa. A identificação positiva dos analitos foi realizada através da comparação dos dados de retenção e dos espectros de massas obtidos experimentalmente para os padrões com aqueles obtidos para os compostos presentes nas amostras, nas mesmas condições de análise. Nos casos onde isto não foi possível devido à indisponibilidade de padrões, procedeu-se à identificação tentativa dos compostos. Neste tipo de identificação, foram comparados os espectros de massas

disponíveis na biblioteca comercial NIST 05 (National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, EUA), com os espectros de massa de cada OSC das amostras, obtidos experimentalmente. A similaridade espectral mínima para que os mesmos fossem considerados tentativamente identificados foi de 500 para as amostras de diesel e nafta, para que o maior número de compostos fosse escolhido em uma primeira abordagem. Posteriormente, a qualidade espectral de cada OSC foi verificada manualmente. Concomitantemente, os índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês linear temperature programmed retention index), calculados de acordo com Van den Dool e Kratz, obtidos experimentalmente, foram comparados com aqueles reportados na literatura [156] e na biblioteca NIST 05. A determinação dos LTPRI experimentais foi realizada, conforme a Equação 6 (item 2.6.5), a partir da análise de uma alíquota de um (1) µL da solução de alcanos lineares diluída em diclorometano em sistemas cromatográficos mono e bidimensionais acoplados a detectores de espectrometria de massas, empregando-se as mesmas condições usadas para as análises das amostras. Nas análises bidimensionais, foi utilizado o somatório dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão, conforme já reportado na literatura [159]. Para a determinação dos índices de retenção de acordo com Lee [157] foi empregada uma mistura de hidrocarbonetos poliaromáticos (Sigma-Aldrich, naftaleno, fenantreno, criseno e benzo[a]pireno) e a sua determinação foi feita de acordo com a Equação 7 (item 2.6.6).

Em experimentos preliminares realizados em 1D-GC/MS, onde foi verificada a eficiência de diferentes fases estacionárias de colunas capilares relativamente à separação de vários picos cromatográficos da matriz diesel, levou-se em consideração uma similaridade espectral mínima de 500 entre os espectros de massas da biblioteca NIST e os espectros de massas obtidos experimentalmente, além dos tempos de retenção dos picos cromatográficos no processo de identificação tentativa.

Nos experimentos preliminares realizados com SPME-1D-GC/MS, onde foi verificada qual seria a matriz de alimentos e bebidas que apresentaria maior número de compostos sulfurados, bem como a maior complexidade de matriz, foi empregada uma coluna DB-WAX (**Tabela IV**). Esta escolha de coluna se deve aos trabalhos encontrados na literatura científica empregando-se este tipo de coluna para análises de SPME em amostras de vinho [36][39][159]. Tanto no caso dos experimentoos de SPME-1D-GC/MS, como naqueles que empregaram SPME-GC×GC/TOFMS, o critério de identificação tentativa dos compostos foi o mesmo empregado para os experimentos preliminares

realizados em 1D-GC/MS para a matriz diesel. Somente para as análises de SPME-GC×GC/TOFMS de compostos não-sulfurados, o valor mínimo de similaridade para identificação tentativa de compostos não sulfurados foi de 750. Para a identificação tentativa de compostos sulfurados, o valor mínimo de similaridade foi de 500.

O critério empregado para detecção de picos cromatográficos foi uma relação sinal/ruído (S/N) maior ou igual a dois (2) nas análises cromatográficas em 1D-GC e maior ou igual a cinco (5) para as análises em GC×GC. Todas as análises cromatográficas de amostras e padrões foram executadas em triplicata ou quintuplicata.

A **Tabela IV** lista as colunas capilares utilizadas nas análises cromatográficas mono e bidimensionais. As colunas de menor comprimento (2 m) foram empregadas na segunda dimensão das análises cromatográficas bidimensionais. Embora houvesse a disponibilidade de outra coluna cromatográfica de líquido iônico (IL-100), esta não foi empregada devido a sua baixa resistência à temperatura (temperatura máxima de 230 °C), uma vez que nesta temperatura não seria possível a eluição dos compostos de maior massa presentes nas amostras.

Coluna	L (m)	Ø (mm)	δ (μm)	Tmáx (°C)	Descrição da fase
IL-59	30	0,25	0,20	300	1,12-di(tripropilfosfônio)dodecano bis(trifluorometilsulfonil)imida
IL-59	2	0,10	0,08	300	1,12-di(tripropilfosfônio)dodecano bis(trifluorometilsulfonil)imida
IL-60	30	0,25	0,20	300	1,12-di(tripropilfosfônio)dodecano bis(trifluorometilsulfonil)imida
IL-61	30	0,25	0,20	290	1,12-di(tripropilfosfônio)dodecano bis(trifluorometilsulfonil)imidatrifluorometilsulfonato
DB-5	30	0,25	0,25	325	(5%-fenil)-metilpolisiloxano
DB-5MS	60	0,25	0,25	350	(5%-fenil)-metilpolisiloxano
DB-5MS	2	0,25	0,25	350	(5%-fenil)-metilpolisiloxano
ZB-5MS	60	0,25	0,25	350	(5%-fenil)-metilpolisiloxano
DB-17	30	0,25	0,25	325	(50%-fenil)-metilpolisiloxano
DB-17MS	2	0,18	0,18	340	(50%-fenil)-metilpolisiloxano
DB-WAX	30	0,25	0,25	260	Polietileno glicol

Tabela IV – Informações sobre as colunas utilizadas nas análises cromatográficas

Todas as colunas estão descritas com seus nomes comerciais na 1^a coluna; L: comprimento; Ø: diâmetro interno; δ: espessura do filme da fase da coluna. As colunas foram condicionadas de acordo com as recomendações dos manuais. Os fabricantes das colunas são: Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, Califórnia, EUA) para as colunas DB; Phenomenex (Torrance, Califórnia, EUA) para a coluna ZB-5MS; Supelco-Sigma-Aldrich (Bellefonte, Pensilvânia, EUA) para as colunas IL. A coluna IL-60 é uma versão desativada da coluna IL-59, cuja fase é mais inerte [161]

3.2.1. Análises por Cromatografia Gasosa Monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas Quadrupolar

Foi empregado um cromatógrafo a gás modelo GC-2010 (Shimadzu, Quioto, Japão) equipado com um detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolar modelo GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) e um amostrador automático modelo AOC-20i (Shimadzu). As condições de análise de diesel, LCO, GOLK e nafta constam na **Tabela V** e as colunas cromatográficas empregadas já foram listadas na **Tabela IV**.

Tabela V - Parâmetros das análises de diesel e nafta com GC/MS			
Parâmetro	Valor		
Temperatura inicial do forno (°C)	50 (mantida por 3 minutos)		
Taxa de aquecimento (° C min ⁻¹)	3		
Temperatura final	Máximo da coluna (mantida por 5 min)		
Temperatura do injetor e do detector (° C)	320		
Vazão do gás na coluna (mL min⁻¹)	1,00		
Volume de amostra (µL)	1,0		
Gás transportador (Linde Gases, Canoas, RS,	He (pureza de 99,999%)		
Brasil)			
Taxa de divisão de fluxo	1:10		
Temperatura do injetor e do detector (° C)	Máximo da coluna		
Temperatura da fonte de íons (°C)	200 ^a		
Faixa de varredura (m/z)	40-400		

^aValor da temperatura da fonte de íons adotada por recomendação do fabricante

O detector de espectrometria de massas foi operado no modo impacto eletrônico, a 70 eV, tanto no modo varredura (*scan*), como no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). Os íons escolhidos para as análises no modo SIM foram aqueles característicos dos espectros de massas de compostos sulfurados [108], disponíveis na biblioteca comercial de espectros NIST 05, no software do cromatógrafo GCMS solution (versão 2.70, Shimadzu), conforme apresentado na **Tabela III**, em negrito. A voltagem do detector esteve em torno de 1200 V durante estas análises. A maior sensibilidade do modo SIM foi empregada para auxiliar na detecção e identificação dos OSC nos casos em que estes componentes estavam presentes em concentrações muito baixas, de modo a não ser possível detectar sua presença no modo varredura. Para tanto, foram

empregados os dados de retenção de compostos padrão e íons específicos dos mesmos para visualização da presença ou ausência de vários OSC.

Durante o tratamento dos dados obtidos da cromatografia monodimensional, foi utilizada a função de integração automática de picos do software, sendo os resultados corrigidos manualmente, na medida em que esta correção se fez necessária.

Os resultados obtidos nas análises monodimensionais serviram de base para a escolha do jogo de colunas para a análise cromatográfica bidimensional. Avaliando-se uma amostra de diesel, os 150 picos de maior área foram integrados automaticamente pelo software, incluindo-se picos espúrios, como sangria da coluna e picos não identificados por semelhança com espectros de massas da biblioteca NIST 05, de forma a verificar-se o desempenho da coluna em análise de uma forma geral e abrangente. Em seguida, foi verificado para cada uma das colunas em estudo, o número de picos cromatográficos com resolução maior que 1,5 e fator de separação maior que 1,02, conforme recomendação da Farmacopéia dos Estados Unidos [147]. Os cálculos de fator de separação e resolução utilizaram o pico a ser avaliado e o pico anterior a este. Também foi considerado o valor da intensidade da linha base para cada uma das colunas, de forma a levar-se em consideração também o ruído inerente a cada fase estacionária. Os valores para resolução dos picos e fator de separação foram calculados segundo a Farmacopéia dos Estados Unidos [147].

As análises cromatográficas dos analitos extraídos via HS-SPME foram feitas em uma coluna DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, **Tabela IV**), de acordo com as condições cromatográficas descritas na **Tabela V.** No caso da DI-SPME (microextração em fase sólida com imersão direta, do inglês *direct immersion solid-phase micro extraction*), o método empregado foi semelhante ao de Souza-Silva, descrito na seção de Revisão Bibliográfica e na literatura científica [41]. As únicas modificações feitas foram os tempos de extração e dessorção da amostra, mencionados anteriormente.

3.2.2. Microextração em Fase Sólida no Modo *Headspace* e Imersão Direta de Amostras de Bebidas e Maçãs e Análise por Cromatografia Gasosa Monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas Quadrupolar

No que diz respeito às amostras líquidas de suco de maçã comercial, vinho tinto, vinho branco e cachaça, nove (9) gramas de cada tipo de amostra foram colocados em frascos de SPME de 20 mL. As amostras ficaram em agitação por barra magnética por 15 min, a 30 °C para que o equilíbrio amostra/*headspace* fosse atingido. A etapa de extração com exposição da fibra, sob as mesmas condições, durou 60 minutos. Para as fibras protegidas, foi feita uma rápida imersão da fibra em água desionizada, à temperatura ambiente, sem agitação, após a etapa de extração, com objetivo de limpeza da fibra.

O preparo das amostras de maçãs consistiu na lavagem manual com água desionizada e secagem das mesmas com papel toalha branco. A parte central das frutas foi removida e pedaços das maçãs, retirados de forma aleatória, foram utilizados no preparo das amostras. Cerca de 100 gramas das frutas foram adicionadas a 250 mL de salmoura (concentração em torno de 5% m/m, cloreto de sódio de pureza maior que 99,5%, Merck, Darmstadt, Alemanha) preparada com água desionizada. A mistura foi triturada em liquidificador de aço inoxidável (modelo profissional 1,5 L, Skymsen, Brusque, SC, Brasil). Após dois minutos, foram adicionados mais 250 mL de água desionizada e a mistura foi homogeneizada por mais um minuto, no liquidificador. Terminada essa etapa do procedimento, procedeu-se à pesagem de nove gramas da mistura homogênea recém preparada em frascos de vidro incolor para SPME, de 20 mL.

As fibras de SPME utilizadas fibras PDMS/DVB foram as (polidimetilsiloxano/divinilbenzeno) е DVB/CAR/PDMS (divinilbenzeno/ carboxen/polidimetilsiloxano) sem filme protetor. Estas fibras foram condicionadas segundo recomendações de seus manuais. Além destas, fibras PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS de mesma composição das anteriormente citadas, porém recobertas com o polímero protetor de PDMS e feitas em laboratório, foram também empregadas. O procedimento para confecção das fibras protegidas foi descrito anteriormente no item 2.2.1 e também na literatura científica [41]. As fibras utilizadas neste trabalho foram confeccionadas pela Dra. Érica Aparecida Souza-Silva. O condicionamento destas fibras foi realizado conforme orientações reportadas em

43

trabalhos anteriores [41]. Os procedimentos para microextração em fase sólida foram executados com base na descrição de Risticevic [89]. As fibras não protegidas foram empregadas para a extração somente do *headspace* das amostras (HS-SPME), enquanto que as fibras protegidas foram imersas diretamente nas amostras (DI-SPME).

Testes preliminares foram realizados para verificar quais seriam as fibras que proporcionariam a extração de um maior número de compostos sulfurados e, para isto, foi empregada uma amostra de suco de maçã comercial, uma vez que tal amostra já tinha sido utilizada em outros trabalhos publicados na literatura científica em trabalhos similares [89]. A fibra, cujo uso resultou nos melhores resultados na extração do suco de maçã comercial foi empregada para as extrações subsequentes, com as outras amostras de maçã triturada, vinho tinto, vinho branco e cachaça. Estas matrizes foram escolhidas devido à presença de compostos sulfurados reportada na literatura científica [162][163].

As análises cromatográficas de *headspace* foram feitas em uma coluna DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), com as condições cromatográficas descritas na **Tabela V** e origem da coluna na **Tabela IV**. No caso da DI-SPME, o método empregado foi semelhante ao de Souza-Silva e Pawliszyn, descrito na seção Revisão de Literatura e na literatura [41]. As únicas modificações feitas foram os tempos de extração e dessorção da amostra, mencionados anteriormente.

3.2.3. Análises por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massas por tempo de voo

O sistema utilizado nas análises por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) foi um cromatógrafo GC 6890N (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Califórnia, EUA) e um detector TOFMS Pegasus 4D (LECO Instruments, St. Joseph, Michigan, EUA). Este sistema apresenta um forno secundário e um modulador térmico que emprega quatro jatos de nitrogênio gasoso, sendo dois jatos quentes, aquecidos pelo próprio bloco do modulador, e dois jatos frios, resfriados por N₂ líquido (Linde gases), gerando desta forma duas armadilhas criogênicas em série. O gás transportador, fluxo e programação de temperatura foram os mesmos

utilizados nas análises cromatográficas monodimensionais (Tabela V). Os parâmetros operacionais empregados nas análises bidimensionais foram, inicialmente, aqueles empregados em trabalhos reportados na literatura científica para análise de compostos sulfurados em matrizes petroquímicas, tendo sido modificado o período de modulação para obter-se uma distribuição apropriada dos picos cromatográficos da matriz no espaço bidimensional [160][161]. Estes parâmetros são: temperatura do injetor de 280 °C, temperatura do forno secundário durante toda a análise cromatográfica de 10 °C acima do forno primário, temperatura da linha de transferência de 300 °C, taxa de divisão de fluxo no injetor de 1:30, temperatura da fonte de íons 250 °C, faixa de varredura de íons de 45-400 (m/z), taxa de aquisição de 100 Hz, voltagem do detector 1435 V, diferença entre temperatura do modulador e forno primário de 35 °C. Os períodos de modulação escolhidos para as análises foram de 8 segundos (jogos DB-5MS/DB-17 e DB-17/DM-5MS), 7 segundos (DB-5MS/IL-59) e 10 segundos (IL-59/DB-5MS). A duração do jato quente foi fixada em 40% do período de modulação.

A escolha dos conjuntos de colunas cromatográficas empregados neste trabalho baseou-se, inicialmente, naquelas fases estacionárias mais comumente usadas para análises bidimensionais de compostos sulfurados, tanto na ¹D (DB-5), como na ²D (DB-17) [22][124]. Em um segundo momento, foi escolhida, dentre todas as colunas de líquido iônico testadas, aquela que apresentou os melhores resultados nas análises cromatográficas monodimensionais preliminares, feitas com a amostra de diesel DI. Assim, os jogos de colunas utilizados neste trabalho (¹D/²D) foram DB-5MS/DB-17, DB-17/DB-5MS, DB-5MS/IL-59 e IL-59/DB-5MS.

As análises cromatográficas bidimensionais da amostra de cachaça utilizando-se SPME foram feitas com o jogo de colunas IL-59/DB-5MS, com os mesmos parâmetros previamente citados (**Tabela V**). O procedimento para análise da amostra foi o mesmo descrito na seção 3.2.2. As fibras de SPME empregadas foram as fibras DVB/CAR/PDMS com (análise por imersão direta) e sem proteção (análise de *headspace*). Diferentemente das análises de diesel e nafta, que tiveram como objetivo principal a identificação de compostos sulfurados com a utilização de colunas de líquido iônico, as análises utilizando SPME focaram na obtenção do perfil metabolômico da amostra de cachaça.

45

Os dados bidimensionais obtidos foram tratados com os softwares LECO ChromaTOF (versão 3.32, LECO) e Excel 2010 (versão 14.0, Microsoft Corporation). Os parâmetros de processamento de dados cromatográficos estão reportados em trabalhos publicados anteriormente, como largura de pico mínima de 1,5 segundos e razão sinal/ruído de 5 [160][161]. O número máximo de picos cromatográficos a serem detectados durante o processamento variou entre valores de 1000, 5000 e 10000 picos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE DE DIESEL E NAFTA POR CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR

Todas as amostras de diesel e nafta citadas na Tabela II foram analisadas, de forma preliminar, empregando as colunas de 30 metros listadas na Tabela IV a fim de verificar-se a presença de compostos orgânicos sulfurados. Não foi possível detectar nenhum OSC nas amostras de diesel e nafta, tanto no modo varredura como no modo SIM. Esse resultado justifica-se pela baixa concentração destes analitos nas amostras em estudo. Alguns trabalhos publicados na literatura científica relatam a análise cromatográfica de gasolina e de diesel através de injeção direta. sem pré-tratamento da amostra ou diluição da mesma em GC/MS [24][162]. Entretanto, neste trabalho foi necessário diluir as amostras de diesel e de nafta com diclorometano (parte Experimental, item 3.1), visto que a introdução destas amostras sem diluição provocou a saturação do detector de espectrometria de massas relativamente aos compostos majoritários. Na literatura científica, podem ser encontrados relatos semelhantes relativos a não detecção de compostos sulfurados em análise de diesel e outros derivados de petróleo com detectores universais como FID e MS, uma vez que a matriz complexa dificulta tais quantificações com estes detectores. Além disso, as baixas concentrações de OSC nestas matrizes tornam mais difícil a detecção e quantificação. Nestes casos, geralmente são usados detectores específicos, como por exemplo, SCD, que apresentam maior sensibilidade para estes compostos e também minimizam a interferência da matriz [24][162][92][93]. Neste trabalho, o detector SCD não foi empregado, visto que os objetivos estão voltados à separação e identificação de compostos e não a sua quantificação.

Levando-se em consideração que a separação entre analitos e interferentes presentes em matrizes complexas constitui um ponto importante quando se busca uma análise de boa qualidade, a eficiência das fases estacionárias de líquido iônico para a separação dos demais componentes das amostras foi verificada. Optou-se pelo emprego de uma amostra real (diesel DI) ao invés de uma mistura de padrões

48

para esta avaliação para que fosse possível verificar o efeito da matriz complexa na análise cromatográfica. O diesel DI foi escolhido, devido à prévia informação que ele é uma mistura de outras amostras de diesel pesado, gasóleo leve de coque, óleo leve de reciclo e diesel leve, conforme seção 3.1, além de ter sido constatado experimentalmente sua maior complexidade, durante testes preliminares mono e bidimensionais com todas as amostras. Desta forma, esta mistura apresentou uma maior probabilidade de apresentar um maior número de diferentes compostos sulfurados. A escolha da coluna cromatográfica de líquido iônico a ser empregada em GC×GC foi feita a partir dos resultados obtidos neste experimento realizado em 1D-GC/MS. Esta mesma amostra de diesel também foi empregada na continuidade deste trabalho, pela mesma razão. Dentre as amostras de nafta, escolheu-se a nafta N1 em detrimento da nafta N2, visto que a N1 também apresentou uma complexidade maior.

A Figura 8 exibe os cromatogramas das diferentes colunas empregadas (DB-5MS, DB-17, IL-59, IL-60 e IL-61) para a análise do diesel DI, com valores de escalas idênticos para todas as avaliações. Os tempos de retenção dos 150 picos, cujas áreas cromatográficas foram maiores em cada análise do diesel DI, nas diversas colunas, foram identificados tentativamente e estão listados nas **Tabelas B1 a B4**, no **Apêndice B**.

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado





Figura 8 - Cromatogramas da amostra DI (diesel) para as diferentes colunas cromatográficas avaliadas

Embora tenham sido testadas, três colunas de líquido iônico de maior polaridade (IL-76, IL-82 e IL-111) do que as demais colunas (IL-59, IL-60 e IL-61), aquelas não forneceram resultados considerados adequados, devido a caudas pronunciadas nos picos cromatográficos. Devido a isto, seus respectivos cromatogramas não foram exibidos. Entretanto, os resultados de qualidade inferior relativos às fases estacionárias IL-76, IL-82 e IL-111 não estão de acordo com o que foi encontrado em alguns artigos científicos em relação ao emprego de colunas de IL. Um exemplo disto é o de Armstrong *et al.*, que identificaram e quantificaram benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos em amostras de gasolina e fluído catalítico de craqueamento por GC×GC-FID. Foram utilizadas as colunas IL-100 e IL-111, obtendo-se resultados considerados adequados pelos autores, com separações melhores para a coluna de maior polaridade [144].

Weber e Harynuk determinaram alquil fosfatos em amostras de petróleo. Foram empregadas as colunas de líquido iônico IL-61, IL-82, IL-100 e IL-111, com posterior comparação dos resultados destas com os obtidos com uma coluna DB-5 em análises isotérmicas, empregando um detector de espectrometria de massas. Os melhores resultados de separação foram obtidos com a coluna IL-100, sendo destacado o comportamento inesperado no que diz respeito à ordem de eluição dos compostos [136].

Para a análise realizada com a coluna DB-5 (primeiro cromatograma na **Figura 8**), pode ser observada uma separação aceitável para grande parte dos compostos presentes em maior concentração. É possível verificar uma maior intensidade nos picos ao longo de todo cromatograma, quando comparada com o cromatograma da análise com a coluna DB-17. Esta menor intensidade para a coluna DB-17 pode ser justificada devido a um possível desgaste da coluna cromatográfica.

As colunas de IL de menor polaridade relativamente às demais fases de IL (IL-59, IL-60 e IL-61) exibiram a eluição de compostos com menor tempo de retenção quando comparadas com as colunas DB-5 e DB-17, o que pode ser observado pela ocupação da primeira metade do cromatograma e pelo número de picos cromatográficos nesta região. Este comportamento pode ser explicado pela maior polaridade destas fases, quando comparadas à DB-5 e DB-17, uma vez que

52
compostos de menor polaridade, como por exemplo, hidrocarbonetos (e desta forma, menor interação com a fase estacionária) eluíram antes. No período intermediário da análise (30 a 60 minutos) foram tentativamente identificados por comparação de espectros massas os compostos como C1- a C4-naftaleno, antraceno e alcanos lineares alifáticos de alta massa molecular.

A escolha da coluna de líquido iônico para utilização na ²D da GC×GC foi feita com base em dois critérios. O primeiro critério avaliou os valores dos parâmetros de resolução e do fator de separação dos 150 compostos de maior área presentes nos cromatogramas das várias fases apresentadas na Figura 8. Os cálculos foram feitos conforme seção 2.6, e os resultados estão nas Tabelas de B1 a B4 do Apêndice B. Em seguida, foi feita a contagem do número de picos que apresentaram uma resolução com valor mínimo de 1,5 e um fator de separação maior que 1,02. Para as colunas IL-59, IL-60 e IL-61, foram encontrados 73, 80 e 75 picos cromatográficos que cumpriam tais parâmetros mínimos, respectivamente. Tendo por base estes resultados, a coluna mais adequada por oferecer um maior número de picos com boa resolução e fator de separação adequado foi a IL-60, mas seu uso não foi possível devido à indisponibilidade de uma coluna de ²D com esta fase estacionária, na ocasião em que este trabalho foi desenvolvido. Uma vez que os resultados das colunas IL-59 e IL-61 são similares (73 e 75, respectivamente), foi verificada a intensidade da linha-base de ambas as colunas. As colunas IL-59 e IL-61 apresentaram intensidade de 2.500.000 e 3.900.000, respectivamente, na região central dos cromatogramas (42,5 minutos). Desta forma, a coluna IL-59 foi considerada mais adequada para proceder aos testes no equipamento bidimensional.

O segundo critério de seleção de coluna consistiu na avaliação da resolução e do fator de separação de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e hidrocarbonetos lineares, identificados tentativamente por comparação de espectros de massas, visto que a separação de alguns PAH e PASH (heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos, do inglês *polycyclic aromatic sulfur heterocycles*) é reportada como problemática na literatura científica [99]. Uma vez que não foi encontrado nenhum composto orgânico sulfurado nas análises monodimensionais, verificou-se a eficiência da separação entre os PAH e os hidrocarbonetos lineares, o que dá uma idéia genérica da separação cromatográfica de compostos importantes pertencentes

à matriz. A **Tabela VI** apresenta dados de resolução (R_S) e fator de separação (α) e a identificação tentativa dos compostos nas diferentes colunas. A resolução foi calculada em relação ao composto que eluiu imediatamente antes do PAH, sendo em todos os casos um hidrocarboneto.

Tabela VI. Parâmetros de eficiência cromatográfica para separação entrehidrocarbonetos poliaromáticos e hidrocarbonetos lineares em diferentes colunas de

		Rs			α	
PAH	IL-59	IL-60	IL-61	IL-59	IL-60	IL-61
C2-naftaleno e HC linear	1,612	1,194	*	1,009	1,005	1,003
C1-naftaleno e HC linear	2,814	2,069	2,874	1,017	1,012	1,014
C4-naftaleno e HC linear	1,764	0,305	0,691	1,012	1,004	1,005
C4-naftaleno e HC linear	1,078	0,575	0,571	1,005	1,003	1,003
C1-antraceno e HC linear	1,865	1,556	1,377	1,006	1,004	1,004
C4-fenantreno e HC linear	3,544	0,592	1,030	1,012	1,003	1,004
C4-fenantreno e HC linear	1,794	0,37	0,944	1,004	1,002	1,003

* coeluição. R_s: resolução cromatográfica. α : fator de separação; HC: hidrocarboneto; os maiores valores encontrados para dado parâmetro e par de picos cromatográficos estão em negrito. Condições de preparo de amostra e parâmetros empregados em GC/MS constam nos itens 3.1 e 3.2

Como pode ser verificado na **Tabela VI**, a coluna IL-59 apresentou melhores valores de resolução e fator de separação para todos os casos, com exceção da eluição do C1-naftaleno, onde a coluna IL-61 demonstrou uma resolução cerca de 2% melhor que a verificada na IL-59. Estes resultados corroboram para a escolha da coluna IL-59 para uso na GC×GC.

Observou-se que a similaridade espectral de vários compostos não-sulfurados foi ligeiramente superior quando estes foram analisados em colunas de líguido iônico comparativamente aos resultados obtidos em colunas convencionais como DB-5 e DB-17. Exemplos disso foram compostos como C1-naftaleno (similaridades de 88% para DB-5, 91% para DB-17 e 93% para IL-59), C3-naftaleno (similaridades de 93 para DB-5, 83 para DB-17 e 94 para IL-59) e C1-antraceno (similaridades de 85 para DB-5, 90 para DB-17 e 94 para IL-59). O valor de similaridade espectral resulta da comparação entre o espectro de massas de um composto, obtido experimentalmente e aqueles reportados na biblioteca de espectros de massas NIST, variando entre valor de 100 a 1000. Este comportamento foi observado nas

três replicatas analisadas para cada uma das amostras e padrões em cada uma das colunas. Uma explicação para este resultado é que as colunas de líquido iônico apresentam uma menor sangria ao longo das análises, quando comparadas com as colunas convencionais empregadas [122][124][145].

4.2. ANÁLISE DE AMOSTRAS COMPLEXAS (ALIMENTOS E BEBIDAS) COM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA POR CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR

Os resultados obtidos de SPME de suco de maçã, maçã triturada, vinho tinto, vinho branco e cachaça, empregando-se diferentes recobrimentos poliméricos e analisando-se os compostos por GC/MS estão descritos na **Tabela VII**. A SPME foi realizada no modo HS-SPME, com as fibras não protegidas e por imersão direta (DI-SPME) com as fibras protegidas.

Tabela VII – Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados em diferentes amostras por microextração em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/MS)

Filme polimérico	Suco de maçã	Maçã triturada	Vinho tinto	Vinho branco	Cachaça
PDMS/DVB	-	n. r.	n. r.	n. r.	n. r.
PDMS/DVB protegida	2	n. r.	n. r.	n. r.	n. r.
DVB/CAR/PDMS	1;2	-	1;2	2	1;3;4
DVB/CAR/PDMS protegida	1;2	-	1;2	2	1;3;4

-: nenhum composto sulfurado detectado, n. r.: análise não realizada, 1: di-sulfeto de carbono, 2: dimetil sulfeto, 3: (1,1-dimetiletil)(1-metilpropil) di-sulfeto, 4: tri-sulfeto, bis(1,1-dimetiletil), n=3. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2

Inicialmente foram realizados os testes para comparação da eficiência das fibras PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS, com e sem recobrimento de proteção, para a amostra de suco de maçã comercial. Segundo Souza-Silva *et al.*, a etapa de secagem da fibra com recobrimento com papel toalha não causa a retirada de analitos da mesma. [41] Com base nos resultados descritos na **Tabela VII**, é

possível observar que com o uso da fibra PDMS/DVB não foi possível detectar qualquer composto sulfurado no *headspace* da amostra. Por outro lado, a fibra PDMS/DVB protegida resultou na extração e detecção de dimetil sulfeto quando usada no modo imersão. O emprego das fibras DVB/CAR/PDMS, com (DI-SPME) e sem (HS-SPME) filme protetor resultou na extração e detecção de dimetil sulfeto e disulfeto de carbono. Estes resultados podem ser explicados pela presença do polímero Carboxen na fibra, uma vez que os microporos deste polímero são menores que aqueles do polímero de DVB, o que facilita a extração de moléculas menores, como aquelas que contêm enxofre [167][168][169].

Os cromatogramas resultantes das análises das amostras indicadas na **Tabela VII** são mostrados nas **Figuras de 9** a **11**. Nestas figuras, os sinais das análises em branco das fibras (cor rosa) estão sobrepostos aos sinais das amostras (cor preta). O cromatograma (A) da **Figura 9** não exibe linha base, pois esta ficou sobreposta à linha do cromatograma da amostra, não sendo, portanto, visível no cromagrama. O cromatograma da análise relativa à extração com a fibra PDMS/DVB no modo *headspace* foi omitido da **Figura 9**, uma vez que não foi detectado nenhum composto sulfurado, neste caso. Os picos cromatográficos correspondentes aos componentes 1, 2, 3 e 4 estão indicados nas **Figuras 9** a **11**.





Figura 9 - Cromatogramas das análises de suco comercial de maçã comercial com fibra PDMS/DVB com recobrimento (A), DVB/CAR/PDMS sem proteção (B) e DVB/CAR/PDMS com proteção (C), respectivamente. 1: di-sulfeto de carbono, 2: dimetil sulfeto. A linha rosa nos cromatogramas B e C refere-se às análises de branco das fibras. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2 Uma vez que a fibra DVB/CAR/PDMS demonstrou resultados melhores do que os da fibra PDMS/DVB, não foram realizadas extrações e análises com as outras amostras empregando-se a fibra PDMS/DVB com e sem proteção. Sendo assim, apenas as fibras DVB/CAR/PDMS foram empregadas para extração das demais amostras.

Não foi possível detectar nenhum composto sulfurado na amostra de maçã triturada, tanto empregando a fibra protegida, como com a outra. Sendo assim, os cromatogramas relativos a estes experimentos foram omitidos.

A amostra de vinho tinto exibiu resultados equivalentes no que diz respeito aos compostos sulfurados, para os dois tipos de fibra (com e sem filme de proteção) uma vez que tanto disulfeto de carbono, quanto dimetil sulfeto foram tentativamente identificados nas análises realizadas a partir da extração com ambas as fibras. A presença destes compostos sulfurados está de acordo com artigos da literatura científica que tratam de determinações de compostos sulfurados em vinhos [170][171][172][162]. Embora o conteúdo total de enxofre, em geral, seja geralmente maior para o vinho branco do que para o tinto [173], somente o dimetil sulfeto foi detectado na amostra de vinho branco, empregando-se ambas as fibras.

Digno de destaque é o maior número de picos na segunda metade dos cromatogramas obtidos através da extração que empregou a fibra protegida imersa diretamente nas amostras de vinho tinto (Figura 10B) e de vinho branco (Figura 10D), quando comparados aos cromatogramas correspondentes obtidos com a fibra não protegida exposta ao *headspace* das mesmas amostras (Figuras 10A e 10C, respectivamente). Esta maior riqueza de informações nos cromatogramas das Figuras 10B e 10D demonstram de forma preliminar o potencial desta técnica (DI-SPME) para obtenção de perfis mais abrangentes dos componentes destes vinhos e, provavelmente, de outras bebidas e de matrizes na área de alimentos.

59

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado





Figura 10 - Cromatogramas das análises de vinho. A: análise de vinho tinto com fibra DVB/CAR/PDMS sem proteção. B: análise de vinho tinto com fibra DVB/CAR/PDMS protegida C: análise de vinho branco com fibra DVB/CAR/PDMS sem proteção.
 D: análise de vinho branco com fibra DVB/CAR/PDMS protegida. 1: disulfeto de carbono, 2: dimetil sulfeto. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2

Dentre todas as amostras investigadas, a amostra de cachaça ofereceu a maior diversidade de sulfurados, sendo tentativamente identificados por comparação de espectros de massas o 1: dissulfeto de carbono, 3: (1,1-dimetiletil)(1-metil-propil) dissulfeto, 4: bis(1,1-dimetil-etil) trissulfeto. Estes compostos não foram encontrados em artigos que tratam da análise de compostos de cachaça [40][167].

O número de picos que eluem na segunda metade do cromatograma obtido pelo uso da fibra protegida imersa na amostra de cachaça (**Figura 11B**) é maior do que o que se verificou quando a mesma amostra passou por extração empregando-se o mesmo tipo de fibra (não protegida) no modo *headspac*e. No caso da cachaça, o aumento no número de picos na DI-SPME foi superior ao que ocorreu com as amostras de vinhos tinto e branco (**Figuras 10B** e **10D**, respectivamente).

Devido ao maior número de compostos sulfurados encontrados na cachaça (Figuras 11A e 11B), bem como ao maior número de picos cromatográficos que eluíram na metade final do cromatograma utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS protegida (Figura 11B), comparativamente às demais amostras, a cachaça foi escolhida para análise por GC×GC/TOFMS, tendo-se em vista o potencial desta técnica para obtenção de um perfil metabolômico mais abrangente da amostra em questão.

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado



Figura 11 - Cromatogramas das análises de cachaça. A: fibra DVB/CAR/PDMS não protegida. B: fibra DVB/CAR/PDMS protegida. 1: dissulfeto de carbono, 3: (1,1-dimetil-etil)(1-metil-propil) dissulfeto, 4: bis(1,1-dimetil-etil) trissulfeto. Condições experimentais das extrações e das análises estão reportadas no item 3.2.2

4.3. ANÁLISE DE DIESEL E NAFTA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Através de uma análise preliminar das amostras de diesel, óleo leve de reciclo, gasóleo leve de coque e nafta, foi possível observar grande similaridade entre as diferentes amostras de diesel, óleo leve e gasóleo e de nafta no que diz respeito ao perfil cromatográfico bidimensional, bem como verificar a presença de diferentes compostos sulfurados. Desta forma, a escolha da amostra de diesel DI e nafta N1 como representativas das demais foi mantida para a sequência dos trabalhos. A partir deste ponto no texto, essas amostras representativas serão denominadas simplesmente diesel e nafta, respectivamente.

Foram detectados e tentativamente identificados vários compostos sulfurados através de análise em todas as amostras de diesel, óleo leve, gasóleo e nafta por GC×GC/TOFMS, embora isto não tenha ocorrido quando a 1D-GC/MS foi utilizada. Este fato pode ser explicado pelo maior poder de separação da técnica bidimensional [165], e, eventualmente, pela maior sensibilidade proporcionada por esta técnica, que já foi reportada para outros analitos na literatura científica [175][176].

As primeiras análises foram realizadas em um conjunto de colunas denominado convencional, ou seja, uma coluna capilar cromatográfica predominantemente apolar (DB-5MS), na ¹D e na ²D uma coluna medianamente polar (DB-17). Esta combinação é a mais utilizada para trabalhos similares, conforme se verifica em Muller *et al.*, que empregaram os conjuntos de colunas DB-1/BPX50 para análise de sulfurados em gasóleo [177], bem como em Mahé *et al.*, que analisaram frações pesadas de petróleo com uma combinação de colunas DB-5HT/IL-59 e BPX-50/IL-59, tendo obtido resultados com o segundo jogo de colunas.

A escolha dos parâmetros cromatográficos iniciais para as análises em GC×GC/TOFMS foi feita tendo por base trabalhos de Machado *et al.* [50], e Dutriez *et al.* [48] que investigaram amostras semelhantes, como gasóleo pesado e petróleo, respectivamente. As condições cromatográficas utilizadas estão descritas na seção 3.2.3.

64

As Tabelas VIII e IX mostram os dados obtidos quando foram empregados diferentes métodos de processamento de dados, empregando-se o software ChromaTOF, com um número máximo de picos cromatográficos detectados como sendo 1000, 5000 e 10000. Nas mesmas Tabelas VIII e IX consta o número total de compostos detectados em cada amostra, compostos identificados automaticamente pelo software como portadores de enxofre em sua fórmula molecular e compostos tentativamente identificados como sulfurados através da comparação manual dos espectros de massas dos compostos desconhecidos com aqueles da biblioteca de espectros de massas da biblioteca NIST versão 05. Além disto, são apresentados os números de compostos sulfurados tentativamente identificados através dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI) e índices de retenção de Lee [156, 157]. Uma vez que o número total de picos cromatográficos detectados foi idêntico quando o parâmetro de número máximo de picos foi de 5000 e 10000 picos, tornou-se desnecessário exibir o número de picos detectados, quando este parâmetro de processamento foi de um máximo de 10000 picos detectados.

 Tabela VIII – Número de compostos detectados e tentativamente identificados nas análises cromatográficas bidimensionais

utilizando-se diferentes valores para número máximo de picos detectáveis pelo software ChromaTOF e os conjuntos de colunas

DB-5MS/DB-17 e DB-5MS/IL-59

Amostra	Máx. de	Todos	Todos	OSC	OSC	OSC tent. ident.	OSC tent. ident.	Confirmados	Confirmados	Identificaçã	Identificação
	detecções	detectados	detectados	detectados	detectados	por espectro de	por espectro de	por índices de	por índices de	o positiva	positiva DB-
	possíveis	DB-	DB-	DB-	DB-	massas DB-	massas DB-	retenção DB-	retenção DB-	DB-	5MS/IL-59
		5MS/DB-	5MS/IL-59	5MS/DB-	5MS/IL-59	5MS/DB-17	5MS/IL-59	5MS/DB-17	5MS/IL-59	5MS/DB-	
		17		17						17	
Disasl	1000	1000	1000	36	45	16	17	12	12	2	3
Diesei	5000	4639	2789	170	124	36	55	20	13	3	5
Noffe	1000	1000	966	51	51	22	25	11	5	5	8
INAILA	5000	1534	966	79	51	23	25	15	5	5	8

Máx. de detecções possíveis: número máximo de picos permitidos para detecção por parte do software, razão sinal/ruído maior que 5 Todos detectados DB-5MS/DB-17: número de compostos detectados com o jogo de colunas DB-5MS/DB-17

Todos detectados DB-5MS/IL-59: número de compostos detectados com o jogo de colunas DB-5MS/IL-59

OSC detectados DB-5MS/DB-17: número de compostos orgânicos sulfurados detectados com o jogo de colunas DB-5MS/DB-17.

OSC detectados DB-5MS/IL-59: número de compostos orgânicos sulfurados detectados com o jogo de colunas DB-5MS/IL-59

OSC tent. ident. por espectro de massas DB-5MS/DB-17: número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados através da comparação de espectro de massas com o jogo DB-5MS/DB-17

OSC tent. ident. por espectro de massas DB-5MS/IL-59 : número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados através da comparação de espectro de massas com o jogo DB-5MS/IL-59

Confirmados por índices de retenção DB-5MS/DB-17: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados por índice de retenção de van den Dool e Kratz e de Lee

Confirmados por índices de retenção DB-5MS/IL-59: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados por índice de retenção de van den Dool e Kratz e de Lee

Identificação positiva DB-5MS/DB-17: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados pelo uso de padrões analíticos com o jogo DB-5MS/DB-17

Identificação positiva DB-5MS/IL-59: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados pelo uso de padrões analíticos com o jogo DB-5MS/IL-59 **Tabela IX.** Número de compostos detectados e tentativamente identificados nas análises cromatográficas bidimensionais utilizando-se diferentes valores para número máximo de picos detectáveis pelo software ChromaTOF e os conjuntos de colunas

DB-17/DB-5MS e IL-59/D	B-5MS
------------------------	-------

Amostra	Máx. de	Todos	Todos	OSC	OSC	OSC tent. ident.	OSC tent. ident.	Identificação	Identificação
	detecções	detectados	detectados	detectados	detectados	por espectro de	por espectro de	positiva DB-17/DB-	positiva IL-59/DB-
	possíveis	DB-17/DB-	IL-59/DB-	DB-17/DB-	IL-59/DB-	massas DB-	massas IL-	5MS	5MS
		5MS	5MS	5MS	5MS	17/DB-5MS	59/DB-5MS		
Dissel	1000	1000	1000	71	197	14	24	4	2
Diesei	5000	4037	4989	124	334	29	44	5	3
Nofto	1000	1000	1000	74	86	11	18	6	5
Indita	5000	2020	2407	124	162	20	23	8	5

Máx. de detecções possíveis: número máximo de picos permitidos para detecção por parte do software, razão sinal/ruído maior que 5 Todos detectados DB-17/DB-5MS: número de compostos detectados com o jogo de colunas DB-17/DB-5MS

Todos detectados IL-59/DB-5MS: número de compostos detectados com o jogo de colunas IL-59/DB-5MS

OSC detectados DB-17/DB-5MS: número de compostos orgânicos sulfurados detectados com o jogo de colunas DB-17/DB-5MS

OSC detectados IL-59/DB-5MS: número de compostos orgânicos sulfurados detectados com o jogo de colunas IL-59/DB-5MS

OSC tent. ident. por espectro de massas DB-17/DB-5MS: número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados através da comparação de espectro de massas com o jogo DB-17/DB-5MS

OSC tent. ident. por espectro de massas IL-59/DB-5MS : número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados através da comparação de espectro de massas com o jogo IL-59/DB-5MS

Identificação positiva DB-17/DB-5MS: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados pelo uso de padrões analíticos com o jogo DB-17/DB-5MS

Identificação positiva IL-59/DB-5MS: número de compostos orgânicos sulfurados confirmados pelo uso de padrões analíticos com o jogo IL-59/DB-5MS Na coluna denominada "todos detectados", "OSC detectados" e "OSC tent. ident. por espectro de massas" estão incluídos os compostos sulfurados tentativamente identificados por índices de retenção e positivamente identificados.

Como pode ser observado nas Tabelas VIII e IX, o método de processamento da amostra pode ter grande impacto no número total de OSC detectados e tentativamente identificados por comparação de espectros de massas, bem como no número de compostos sulfurados identificados por índices de retenção de Van den Dool & Kratz e de Lee. A explicação para isso é que para o processamento que permite um número máximo de apenas 1000 picos detectados, somente os picos de maior área são listados pelo software e, consequentemente, identificados. Uma vez que as substâncias sulfuradas estão presentes em menores concentrações, elas não estão presentes na lista de compostos detectados, quando o número máximo total de compostos a serem processados se torna limitante para o caso específico. A solução para esta limitação é o uso do processamento de 5000 picos, onde um número maior de analitos é detectado. As Tabelas VIII e IX também tornam claro que o software identifica incorretamente muitos picos como compostos contendo enxofre, sendo necessária uma etapa de verificação individual dos espectros de massas de cada pico cromatográfico e a utilização de índices de retenção, quando estes estão disponíveis na literatura.

As discussões a seguir referem-se à amostra de diesel com processamento de 5000 detecções. Entre os compostos sulfurados detectados pelo software com o jogo de colunas DB-5MS/DB-17 (170 compostos), apenas cerca de 21% (36) foram confirmados por comparação de espectros de massas, e destes, aproximadamente 55% (20) foram tentativamente identificados por índices de retenção de van den Dool e Kratz e de Lee, conforme a **Tabela X**. Os compostos positivamente identificados com o uso de padrões representaram cerca de 8% (3) dos OSC tentativamente identificados por espectros de massas. Os índices de retenção de Van den Dool e Kratz (LTPRI) são reportados em todas as tabelas. Poucos compostos foram identificados com sucesso utilizando este índice, como por exemplo, benzo[b]tiofeno e C1-benzo[b]tiofeno (**Tabela XIV**). De forma geral, compostos sulfurados mais leves puderam ser identificados por LTPRI devido à sua

maior semelhança aos padrões de alcanos lineares utilizados neste índice. A inadequação dos LTPRI para identificação tentativa de compostos sulfurados se deve às distintas interações que os PASH exibem em relação à fase estacionária comparativamente aos alcanos lineares empregados no cálculo destes índices [116]. Esta limitação dos LTPRI levou Lee *et al.* a introduzir os índices que empregam compostos que apresentam maior similaridade estrutural com os PASH, como é o caso dos PAH, os quais são empregados como padrões para o cálculo dos índices de Lee. De uma forma geral, diferenças entre fases estacionárias de um mesmo tipo de coluna [178] e degradação da fase estacionária [179] [180], também corroboram para estes efeitos e têm sido apontados na literatura desde 1970.

Para a combinação de colunas DB-5MS/IL-59 foram obtidos melhores resultados, onde cerca de 44% (55) do total de OSC detectados pelo software foram confirmados por comparação de espectros de massas, conforme a **Tabela XI**. Destes, cerca de 24% (13) foram confirmados por índices de retenção. Aproximadamente 9% (5) dos compostos sulfurados tentativamente identificados por espectros de massas foram identificados positivamente com o uso de padrões. Uma vez que não há publicações na literatura científica que reportem valores de LTPRI para a coluna IL-59, foram empregados valores teóricos da coluna DB-5, o que justifica as maiores diferenças entre o LTPRI calculado e aquele publicado na literatura.

Nas Tabelas XII e XIII são mostrados os resultados das análises da amostra de diesel nos jogos DB-17/DB-5MS e IL-59/DB-5MS. Pode ser verificado que na combinação DB-17/DB-5MS, 124 OSC puderam ser tentativamente identificados, enquanto que nos jogos DB-5MS/DB-17 e DB-5MS/IL-59 foram tentativamente identificados 170 e 124 OSC, respectivamente. Além disso, cerca de 23% (29) dos compostos sulfurados detectados pelo software foram tentativamente identificados por comparação dos espectros de massas. Destes OSC tentativamente identificados, aproximadamente 17% (5) dos compostos foram positivamente identificados. Com o jogo IL-59/DB-5MS, foram obtidos resultados melhores do que aqueles resultantes da combinação DB-17/DB-5MS, mas inferiores à DB-5MS/IL-59. Cerca de 13% (44) dos compostos detectados como sulfurados pelo software foram comparação identificados tentativamente por de espectros de massas. Aproximadamente 7% (3) destes foram identificados positivamente. Nas análises de

69

ambos os jogos DB-17/DB-5MS e IL-59/DB-5MS não foram feitas identificações por índices de retenção devido à ausência destes na literatura consultada.

		científica e fator de assimetri	ia para o jo	bgo de coli	unas DB	-5MS/DI	B-17				
1 _t	0			_		LTPRI			Lee		As
(min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	
31,77	4,41	Benzo[b]tiofeno	914	5133	1201	1192	-9	185	201	16	0,99
36,30	4,38	C1-Benzo[b]tiofeno	913	1847	1298	1315	17	206	225	19	0,99
36,70	4,29	C1-Benzo[b]tiofeno	846	122	1307			208	220	12	0,67
36,97	4,39	C1-Benzo[b]tiofeno	862	1309	1313			209	223	14	0,99
37,37	4,46	C1-Benzo[b]tiofeno	870	433	1322			211	222	11	1,37
38,83	4,58	3,4-dihidro-2H-1-benzotiopirano	757	81	1355			218			1,06
39,77	3,31	1,3,4-Tiodiazol-2-amina, 5-[(2-metilpropil)tio]-	601	77	1376			222			1,94
41,10	4,28	C2-Benzo[b]tiofeno	824	377	1407			228			0,76
41,23	3,23	(2-Metil-[1,3]ditian-2-il)fenilmetanol	565	354	1410			229			1,53
41,63	4,38	C2-Benzo[b]tiofeno	860	3157	1420			231	241	10	0,80
42,17	4,42	C2-Benzo[b]tiofeno	822	163	1433			233			1,25
44,03	4,31	C3-Benzo[b]tiofeno	669	154	1478			242			1,05
44,17	4,71	C2-Benzo[b]tiofeno	820	117	1481			242	241	-1	1,01
45,37	4,34	C3-Benzo[b]tiofeno	833	1393	1511			248			0,86
45,90	4,31	C3-Benzo[b]tiofeno	807	1127	1525			250			1,10
46,43	4,36	C3-Benzo[b]tiofeno	855	296	1539			253			0,99
48,57	4,65	C3-Benzo[b]tiofeno	508	55	1594			263			1,07
50,30	4,33	C4-Benzo[b]tiofeno	664	82	1620			271			1,41
50,57	4,33	C4-Benzo[b]tiofeno	813	123	1624			272			1,58
52,03	4,49	C4-Benzo[b]tiofeno	844	388	1644			279			0,45
54,43	4,31	C5-Benzo[b]tiofeno	509	112	1677			290			0,77
55,37	5,57	Dibenzotiofeno	907	3485	1690	1766	76	294	295	1	1,47
56,30	5,85	Azuleno(2,1-b)tiofeno	846	546	1706			299			1,22
56,83	5,70	1,3-dihidro-nafto[2,3-c]tiofeno	689	19	1721			301			1,24
57,23	5,94	Nafto[2,3-b]tiofeno	506	25	1734			303	304	1	1,18

Tabela X – Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/DB-17

58,83	5,48	C1-Dibenzotiofeno	893	3154	1781	311	318	7	1,49
59,10	5,54	Tioxanteno	754	154	1789	312			1,16
59,50	4,24	C3-Benzo[b]tiofeno	629	145	1801	314			1,15
59,50	5,51	C1-Dibenzotiofeno	894	1953	1801	314	314	0	1,50
62,83	5,45	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	884	1265	1906	331	333	2	1,24
63,63	5,64	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	862	1148	1932	334			1,26
67,10	4,36	C2-Benzo[b]tiofeno	547	136	2048	351			1,42
67,23	5,61	Benzeno, 1,1'-[(metiltio)etenilideno]bis-	720	351	2054	352			1,09
68,97	5,27	C4-Dibenzo[b,d]tiofeno	512	10	2116	361	374	13	2,74
74,70	7,14	Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno	683	95	2328	389	396	7	1,30
77.23	6.38	4 4'-Tiobis(2-metilfenol)	592	32	2425	403			0.91

77,23 6,38 4,4'-Tiobis(2-metilfenol) 592 32 2425 403 0,91 Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz para a coluna DB-5. LTPRI Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

Lee, LT	PRI e es	pectros de massas obtidos experimenta	Imente cor	n valores (dos me	smos p	parâmetro	os enco	ntrados	na literati	ura
		científica e fator de assime	tria para o	jogo de co	olunas	DB-5M LTPR	<u>S/IL-59</u> I		Lee		As
¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	Δcalc - teór	Calc	Teór	Δcalc - teór	5
9,72	2,64	Tiofeno	912	257,9	810	363	-447	103			1,07
12,98	2,85	2-Metil-tiofeno	904	806,8	880	775	-105	117			1,06
13,33	2,91	C1-Tiofeno	674	63,2	880	775	-105	118			0,91
28,50	2,34	C1-2-Undecanotiol	830	254,7	1195			179			1,20
33,98	5,19	Benzo[b]tiofeno	784	49,7	1308			201	201	0	1,09
38,42	4,88	3-Metil-benzo[b]tiofeno	928	627,8	1405	1315	-90	219	225	6	1,08
38,77	5,00	C1-Benzo[b]tiofeno	839	612,4	1414			221	223	2	0,99
39,12	5,05	C1-Benzo[b]tiofeno	753	641,0	1422			222	222	0	1,14
39,58	4,97	C1-Benzo[b]tiofeno	762	203,3	1432			224	220	-4	1,01
40,98	4,19	1-etenil-4-(metiltio)-benzeno	575	48,3	1465			230			1,20
42,50	4,49	C2-Benzo[b]tiofeno	887	263,1				236			1,07
42,73	4,75	2,3-dihidro-3-metil-benzo[b]tiofeno	711	49,8				237			1,40
42,85	4,67	C2-Benzo[b]tiofeno	917	844,1	1509			237	241	4	1,06
43,08	4,68	C2-Benzo[b]tiofeno	710	323,2	1514			238			1,12
43,43	4,68	C2-Benzo[b]tiofeno	878	274,2				240			0,98
43,55	4,86	C2-Benzo[b]tiofeno	791	361,0	1526			240			0,62
43,67	4,60	C2-Benzo[b]tiofeno	842	184,1	1529			241	241	0	2,48
43,90	4,82	C2-Benzo[b]tiofeno	896	164,8				242			1,38
44,60	4,81	C2-Benzo[b]tiofeno	761	51,0				244			0,81
45,30	5,15	C2-Benzo[b]tiofeno	610	85,3				247			1,09
45,77	5,00	C2-Benzo[b]tiofeno	622	136,0	1562			249			1,11
46,12	4,26	C3-Benzo[b]tiofeno	589	83,3	1589			250			1,31
46,23	5,03	C2-Benzo[b]tiofeno	744	42,1	1573			251			1,18

807

807

146,6 1600

225,6 1609

Tabela XI – Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de

_

46,58

46,93

4,31

4,39

C3-Benzo[b]tiofeno

C3-Benzo[b]tiofeno

1,12

1,24

252

254

47,17	4,26	C3-Benzo[b]tiofeno	716	152,8 1615		255			1,72
47,17	4,36	C1-Benzo[b]tiofeno	506	67,7 1615		255			1,10
47,52	4,30	C2-Benzo[b]tiofeno	836	158,7 1624		256			1,45
47,75	4,42	C3-Benzo[b]tiofeno	805	123,0 1630		257			1,20
48,22	4,64	C3-Benzo[b]tiofeno	832	164,6 1642		259			0,63
50,55	4,12	C3-Benzo[b]tiofeno	742	119,0 1703		268			1,15
51,25	4,07	C3-Benzo[b]tiofeno	584	11,6		271			2,23
51,37	4,18	C4-Benzo[b]tiofeno	638	85,4 1726		272			1,59
51,83	4,31	C4-Benzo[b]tiofeno	762	64,4 1739		274			0,92
9,72	2,64	C3-Benzo[b]tiofeno	630	82,9		277			1,85
12,98	2,85	C3-Benzo[b]tiofeno	776	111,5 1771		278			1,00
13,33	2,91	C3-Benzo[b]tiofeno	539	34,7 1800		283			1,84
28,50	2,34	C3-Benzo[b]tiofeno	556	43,6		284			0,94
33,98	5,19	Dibenzotiofeno	653	77,7 1890	1766 -124	295	296	1	1,33
38,42	4,88	Nafto[2,3-b]Tiofeno	909	574,7 1893		296	304	8	1,18
38,77	5,00	Nafto[3,4-b]tiofeno	664	61,4		300			1,20
39,12	5,05	C1-Dibenzotiofeno	909	687,8 1993		321	318	-3	1,44
39,58	4,97	C1-Dibenzotiofeno	551	25,9		326			1,41
40,98	4,19	C4-Benzo[b]tiofeno	569	70,7		326			2,36
42,50	4,49	C1-Dibenzotiofeno	921	654,4		327			1,04
42,73	4,75	C1-Dibenzotiofeno	626	78,6 2026		331	314	-17	1,52
42,85	4,67	Tioxanteno	899	360,3 2037		334			1,44
43,08	4,68	1-Propeno-1-tiol	597	2467,7 2089		349			1,18
43,43	4,68	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	883	80,6 2093		351	334	-16	1,89
43,55	4,86	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	861	230,2 2108		355			1,79
43,67	4,60	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	895	390,1 2116		357	332	-25	1,16
43,90	4,82	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	803	57,8		362			3,50
44,60	4,81	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	871	182,3		365			2,55
45,30	5,15	1,1'-[(metiltio)etenilideno]bis-benzeno	719	136,1 2212		384			1,44
45,77	5,00	Benzo[b]nafto[2,1-d]Tiofeno	624	31,5 2545		390	389	-1	1,52

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz para a coluna DB-5. LTPRI Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

		científica e fator de assime	tria para o	jogo de co	olunas	DB-17/	DB-5MS				
1 ₊₋					_	LTPR			Lee		As
נ _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	
38,43	3,60	Benzo[b]tiofeno	908	240,8	1456	1192	264	205	201	4	1,10
42,43	3,73	3-Metil-benzo[b]tiofeno	918	1231,2	1555	1315	240	219	225	-6	1,11
42,97	3,74	C1-Benzo[b]tiofeno	894	55,7	1569	1315	254	221	225	-4	1,09
43,63	3,71	C1-Benzo[b]tiofeno	935	133,5	1586	1315	271	224	225	-1	1,22
46,03	3,87	C2-Benzo[b]tiofeno	757	62,4	1648			233	241	-8	1,19
46,30	3,79	C2-Benzo[b]tiofeno	764	238,2	1655			234			0,99
46,83	3,87	C2-Benzo[b]tiofeno	872	106,7	1669			235	241	-6	1,34
47,37	3,82	C2-Benzo[b]tiofeno	830	1088,7	1683			237	241	-4	1,04
47,90	3,84	C2-Benzo[b]tiofeno	846	218,8	1697			239	241	-2	1,16
48,43	3,84	C2-Benzo[b]tiofeno	806	95,2	1712			241			1,14
50,03	3,86	C2-Benzo[b]tiofeno	659	193,1	1758			247			1,19
50,70	3,87	1,3-dihidro-5,6-dimetil-2-Benzotiofeno	540	27,8	1777			250			1,00
50,97	3,91	C3-Benzo[b]tiofeno	839	641,8	1785			251			1,05
51,50	3,93	C3-Benzo[b]tiofeno	755	62,2	1800			253			1,09
55,23	4,07	C3-Benzo[b]tiofeno	710	487,4	1908			266			1,04
63,50	3,93	Nafto[2,3-b]tiofeno	895	1198,1	2177			296	304	-8	1,41
63,90	3,93	Dibenzotiofeno	638	16,7	2191	1766	425	298	296	2	1,51
66,30	4,08	4-metil-dibenzotiofeno	811	1226,3	2276			315	312	3	1,34
66,83	4,09	C1-Dibenzotiofeno	836	483,1	2295			319	312	7	1,34
67,10	4,08	C1-Dibenzotiofeno	861	490,3	2305			321	312	9	1,38
67,90	4,05	C1-Dibenzotiofeno	662	204,9	2333			328	312	16	1,14
68,17	4,05	C1-Dibenzotiofeno	611	44,1	2343			330	312	18	1,06
68,43	4,06	C1-Dibenzotiofeno	862	478,6	2352			332	312	20	1,18
69,23	4,22	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	793	342,6	2381			339			1,06
69,50	4,24	2,8-Dimetil-dibenzo(b,d)tiofeno	814	290,1	2390			341	335	6	1,20

Tabela XII – Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-17/DB-5MS

69,77	4,23	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	799	452,1	2400	343	335	8	1,39
70,30	4,23	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	745	152,9	2421	348	335	13	1,44
70,57	4,21	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	727	90,7	2432	350			1,77
71,10	4,18	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	715	54,1	2453	354			2,47

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

 Tabela XIII – Compostos orgânicos sulfurados de diesel tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de

 Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura

						LTPR	l		Lee		As
¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	
21,93	0,65	C1-2-Undecanotiol	745	83,9	1555			175			0,92
29,27	3,90	Benzo[b]tiofeno	788	25,0	1789	1192	597	201	202	-1	2,87
29,77	4,59	2,3-dihidro-benzo[b]tiofeno	747	81,1	1806			203			1,11
30,77	5,78	1,3-dihidro-5,6-dimetil-2-benzotiofeno	520	71,3	1839			206			1,04
31,60	5,30	2,3-dihidro-3-metil-benzo[b]tiofeno	707	98,5	1867			209			1,17
32,10	4,40	C1-Benzo[b]tiofeno	905	1193,5	1883	1315	568	211	225	-14	0,99
32,93	4,28	3-Metil-benzo[b]tiofeno	925	1726,5	1912			214	220	-6	1,28
33,43	4,33	C1-Benzo[b]tiofeno	891	5891,3	1931			215	223	-8	1,17
34,60	4,84	C2-Benzo[b]tiofeno	911	594,3	1975			219			1,26
35,60	4,70	C2-Benzo[b]tiofeno	912	2148,1	2012			223	241	-18	1,10
36,93	4,60	C2-Benzo[b]tiofeno	908	2224,0	2062			228	241	-14	1,10
37,43	4,61	C2-Benzo[b]tiofeno	841	1409,0	2081			229	241	-12	1,15
38,60	5,17	C2-Benzo[b]tiofeno	838	506,4	2127			233			1,11
39,10	5,15	C3-Benzo[b]tiofeno	891	883,3	2147			235			1,14
39,77	5,18	C3-Benzo[b]tiofeno	866	1951,0	2173			237			1,02
40,27	5,88	C4-Benzo[b]tiofeno	831	356,8	2193			239			1,00
40,43	4,92	C3-Benzo[b]tiofeno	862	61,4	2200			240			1,14
40,77	5,69	C4-Benzo[b]tiofeno	832	270,2	2213			241			1,08
41,43	5,75	C3-Benzo[b]tiofeno	850	821,0	2240			243			0,79
42,27	6,36	C3-Benzo[b]tiofeno	746	223,7	2273			246			0,92
42,43	4,84	C3-Benzo[b]tiofeno	814	178,1	2280			247			1,11
43,43	6,25	C3-Benzo[b]tiofeno	746	256,6	2323			250			0,66
43,93	5,44	C3-Benzo[b]tiofeno	866	463,1	2346			252			1,11
44,77	5,45	C3-Benzo[b]tiofeno	677	388,3	2385			255			0,92

científica e fator de assimetria para o jogo de colunas IL-59/DB-5MS

53,93	4,43	1,3-Dihydro-naphtho[2,3-c]tiofeno,	686	58,1	2609	286			1,24
54,77	3,96	Nafto[2,3-b]tiofeno	916	3577,8	2630	289	304	-15	1,46
55,93	3,78	Nafto[2,3-b]tiofeno	908	76,6	2661	293	304	-11	1,19
56,93	4,25	C1-Dibenzotiofeno	918	3781,2	2687	297	318	-21	1,38
57,43	3,71	Nafto[2,3-b]tiofeno	898	81,4	2700	299	304	-5	1,27
58,10	4,34	C1-Dibenzotiofeno	909	699,8	2717	301	318	-17	1,21
58,93	3,94	C1-Dibenzotiofeno	853	187,2	2739	305	318	-13	1,44
59,10	4,52	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	893	639,2	2743	305	333	-28	1,19
59,43	3,97	C1-Dibenzotiofeno	894	412,2	2752	307			1,18
59,77	3,96	C1-Dibenzotiofeno	854	59,1	2761	308			1,17
60,10	4,68	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	833	104,5	2770	310	333	-23	0,61
60,60	3,87	C1-Dibenzotiofeno	855	199,3	2783	312	314	-2	1,30
61,27	4,52	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	858	333,2	2800	314			1,70
61,60	4,27	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	903	910,8	2809	316	333	-17	1,43
61,93	4,38	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	843	369,9	2817	318			1,80
62,77	4,17	C2-Nafto[2,3-b]Tiofeno	871	411,9	2839	321			1,46
63,60	4,00	C2-Dibenzo(b,d)tiofeno	658	82,5	2861	325	333	-8	3,47
64,93	5,07	C4-Dibenzo[b,d]Tiofeno	645	64,6	2896	331	374	-43	1,17
66,77	4,80	C4-Dibenzo[b,d]Tiofeno	748	44,3	2943	339	374	-35	1,90
79,43	4,06	C1-Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno	640	82,3	3274	393	405	-12	1,56

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

Os resultados das análises da amostra de nafta mostraram que o número total de compostos sulfurados foi menor do que o encontrado na amostra de diesel, principalmente devido à menor complexidade desta amostra. Da mesma forma, o percentual de identificações tentativas por comparação de espectro, índices de retenção e identificações positivas utilizando os diferentes jogos de colunas foram proporcionais àqueles encontrados nas análises da amostra de diesel. Estes dados para os diferentes jogos de colunas são exibidos nas **Tabelas XIV a XVII**. Foi possível encontrar certos OSC mais leves como C1-, C2-, C3- e C4-tiofeno, tetrahidrotiofeno entre outros, somente na amostra de nafta, e não no diesel, o que está de acordo com dados publicados por outros pesquisadores [174, 175]. Semelhantemente a outras publicações científicas, compostos orgânicos sulfurados como C3-, C4-benzo[b]tiofeno, dibenzotiofeno, C1- e C2-dibenzotiofeno entre outros, foram identificados somente na amostra de diesel [183, 184].

A discussão relativa à eficiência da separação cromatográfica de diferentes compostos sulfurados para os vários jogos de colunas será feita nos itens subsequentes.

1.		LTPRI Lee						Lee			
(min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	Δcalc - teór	A_{s}
10,97	2,76	2-metil-tiofeno	919	1935,8	772	775	-3	89			1,10
11,37	2,77	3-metil-tiofeno	906	153,8	784	786	-2	91			1,04
12,43	3,04	Tetrahidro-tiofeno	816	460,4	812	802	10	96			1,05
14,17	3,02	Tetrahidro-tiofeno2-metil-	793	75,8	849	866	-17	104			1,05
14,97	3,01	2-Etil-tiofeno	862	1815,3	866	871	-5	107			0,92
15,63	3,01	C2-Tiofeno	881	47,5	872	898	-26	110			1,14
16,83	3,18	C2-Tiofeno	909	727,1	880	898	-18	116			1,00
20,30	3,18	1-(3-Tienil)-etanona	851	1673,4	905			132			1,06
20,43	3,19	2-(1-metiletil)-tiofeno	822	119,8	948			133			0,95
20,97	3,15	C3-Tiofeno	823	254,0	974			135			1,03
22,57	3,33	C3-Tiofeno	893	1125,1	977			142			1,06
29,37	3,23	1-(5-metil-2-tienil)-1-Propanona	690	205,5	987			174			0,99
31,77	4,42	Benzo[b]tiofeno	923	92,8	1201	1180	21	185	201	-16	1,09
32,03	4,36	2-Benzotiofeno	772	41,5	1206			186			0,97
34,83	2,98	Dimetil sulfona	722	406,5	1266	916	349,9	199			1,21
36,30	4,38	C1-Benzo[b]tiofeno	918	2526,9	1298			206	225	-19	1,06
36,70	4,29	C1-Benzo[b]tiofeno	850	148,0	1307			208	222	-14	1,22
36,97	4,39	C1-Benzo[b]tiofeno	873	51,5	1313			209	220	-11	1,11
37,37	4,46	C1-Benzo[b]tiofeno	869	302,2	1322			211	223	-12	1,44
40,83	4,26	C2-Benzo[b]tiofeno	875	322,1	1401			227	242	-14	1,13
41,63	4,38	C2-Benzo[b]tiofeno	808	412,0	1420			231			0,76
41,90	4,34	C2-Benzo[b]tiofeno	828	123,7	1427			232	242	-10	0,90
46,03	4,32	C3-Benzo[b]tiofeno	585	21,9	1528			251			0,52

Tabela XIV – Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/DB-17

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o

índice de retenção de van den Dool e Kratz para a coluna DB-5. LTPRI Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

1+			LTPRI Lee				Lee		As		
رmin)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	
9,60	2,64	Tiofeno	890	1151,9	807	363	444	85			0,99
12,87	2,91	2-Metil-tiofeno	738	15,7	877	775	102	99			1,10
13,22	2,90	3-Metil-tiofeno	899	44,3	885	786	99	101			1,35
14,38	2,89	Tetrahidro-tiofeno	868	133,9	910			106			1,12
16,25	2,87	Tetrahidro-2-metil-tiofeno	681	86,0	950	866	84	114			1,11
17,07	2,92	2-Etil-tiofeno	672	533,0	968	871	97	118			1,06
17,65	2,97	C2-Tiofeno	892	124,8	980			120			1,19
18,23	3,02	C2-Tiofeno	911	132,6	993			123			1,15
18,93	3,18	2,4-Dimetil-tiofeno	901	67,5	1007			126			1,12
22,43	2,98	2-(1-metiletil)-tiofeno	850	438,8	1077			141			0,99
22,90	2,96	C3-Tiofeno	727	274,9	1086			143			1,06
24,65	3,14	C3-Tiofeno	826	243,7	1120			151			1,07
25,47	2,29	C1-2-Undecanotiol	841	2098,8	1136			155			1,06
26,87	2,94	C4-Tiofeno	508	72,7	1164			161			1,08
33,87	5,20	Benzo[b]tiofeno	912	119,9	1305			192	201	9	0,98
36,78	2,78	Metionina	764	16,7	1369			205			0,95
36,78	4,66	2,3-Dihidro-benzo[b]tiofeno	763	59,3	1369			205			1,33
37,72	4,27	2,3-Dihidro-3-metil-benzo[b]tiofeno	585	19,8	1390			209			1,09
38,30	4,86	3-Metil-benzo[b]tiofeno	925	638,7	1403	1315	88	211	225	13	1,04
38,65	4,97	C1-Benzo[b]tiofeno	841	389,8	1411			213	220	7	1,09
39,00	5,05	C1-Benzo[b]tiofeno	863	340,4	1419			214			0,99
39,35	4,97	C1-Benzo[b]tiofeno	852	681,7	1427			216	223	7	1,07
42,73	4,65	C2-Benzo[b]tiofeno	619	45,6	1506			231	241	10	0,99
43,43	4,61	C2-Benzo[b]tiofeno	543	43,7	1523			234			1,38

Tabela XV – Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas DB-5MS/II -59

 $\frac{43,78}{4,77}$ $\frac{4,77}{2.8}$ $\frac{236}{2.8}$ $\frac{236}{2.8$

						LTPR		Lee			As
¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	
13,37	3,31	Tiofeno, 2-methyl-	902	1905,0	903			113			1,05
13,63	3,34	Tiofeno, 3-methyl-	900	1506,7	909	786	123	114			0,99
15,63	3,36	Tetrahidro-tiofeno	700	83,3	956			121			1,00
17,90	3,60	2,5-Dimetil-tiofeno	893	113,8	1009	877	132	130			1,12
18,17	3,58	3-Etil-tiofeno	876	51,4	1014	866	148	131			1,11
19,77	3,61	3,4-Dimetil-tiofeno	884	49,6	1049	890	159	136			0,84
21,90	3,79	2-Propil-tiofeno	678	51,4	1094			144			0,99
22,57	3,78	2-(1-metiletil)-tiofeno	731	41,5	1108			147			1,06
22,97	3,79	C3-Tiofeno	856	508,5	1117			148			1,05
25,37	3,82	C3-Tiofeno	670	189,8	1167			157			0,67
26,03	5,02	C1-2-Undecanotiol	803	34,7	1181			159			1,27
30,17	3,86	C4-Tiofeno	608	17,3	1269			175			0,98
33,90	4,50	Dimetil sulfona	614	87,8	1352	915	437	188			1,00
38,43	3,61	Benzo[b]tiofeno	905	75,9	1456	1192	264	205	201	4	1,15
42,43	3,74	3-Metil-benzo[b]tiofeno	930	80,5	1555			219	225	-6	3,35
42,97	3,74	C1-Benzo[b]tiofeno	913	53,7	1569			221	225	-4	1,17
43,63	3,72	C1-Benzo[b]tiofeno	906	78,4	1586			224	225	-1	1,07
46,03	3,88	C2-Benzo[b]tiofeno	775	84,3	1648			233			1,05
46,57	3,85	C2-Benzo[b]tiofeno	714	58,0	1662			235			1,00
47,37	3,83	C2-Benzolbitiofeno	734	95.9	1683			237			0.95

Tabela XVI – Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o iogo de colunas DB-17/DB-5MS

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz para a coluna DB-5. LTPRI Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δcalc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee positivamente identificados através do uso de padrões

	LTPRI Le					Lee		As			
¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Calc	Teór	∆calc - teór	Calc	Teór	∆calc - teór	-
3,60	2,75	Tiofeno	964	3018,4	938	672	266	112			0,99
5,43	3,59	3-Metil-tiofeno	938	728,7	1046	786	260	118			1,75
5,43	3,99	Tetrahidro-tiofeno	757	365,1	1046			118			1,04
6,93	4,65	C2-Tiofeno	825	1001,9	1115	866	249	123			1,15
6,93	4,71	2,5-Dimetil-tiofeno	641	425,8	1115	882	233	123			1,10
7,60	4,66	C2-Tiofeno	898	1425,6	1146	881	265	126			1,15
8,27	4,69	C2-Tiofeno	905	203,9	1177	898	279	128			1,06
9,43	4,63	C2-Tiofeno	903	131,3	1231	875	356	132			1,10
10,27	5,89	2-(1-metiletil)-tiofeno	827	897,8	1220	945	275	135			0,96
10,60	5,99	C3-Tiofeno	918	945,7	1230			136			1,04
12,43	5,60	2-(1-Metiletil)-tiofeno	879	272,6	1285	945	340	143			1,04
12,77	7,25	C4-Tiofeno	828	341,2	1295			144			0,91
12,93	5,76	C3-Tiofeno	925	741,6	1300			144			1,22
13,27	7,32	C4-Tiofeno	809	204,8	1309			145			1,07
13,27	8,24	[(α-metil-benzil)sulfonil]-fenol	814	7,4	1309			145			1,35
15,43	6,73	C4-Tiofeno	708	140,3	1368			153			1,04
29,10	3,97	Benzo[b]tiofeno	842	125,1	1783	1192	591	200	201	-1	1,78
29,77	4,58	2,3-Dihidro-benzo[b]tiofeno	900	217,4	1806			203			1,31
32,10	4,39	C1-Benzo[b]tiofeno	926	59,1	1883	1315	568	211	225	-14	1,46
32,93	4,28	3-Metil-benzo[b]tiofeno	949	1044,7	1912			214	220	-6	1,29
33,43	4,32	C1-Benzo[b]tiofeno	894	3031,5	1931			215	223	-8	1,05
35,60	4,58	C2-Benzo[b]tiofeno	826	13,5	2012			223	241	-18	4,84
35,60	4,69	C2-Benzo[b]tiofeno	908	196,8	2012			223	241	-18	1,28

Tabela XVII – Compostos orgânicos sulfurados de nafta tentativamente identificados por comparação de índices de retenção de Lee, LTPRI e espectros de massas obtidos experimentalmente com valores dos mesmos parâmetros encontrados na literatura científica e fator de assimetria para o jogo de colunas IL-59/DB-5MS

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. LTPRI Calc: valor calculado para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. LTPRI Teór: valor encontrado na literatura para o

índice de retenção de van den Dool e Kratz para a coluna DB-5. LTPRI Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de van den Dool e Kratz. Lee Calc: valor calculado para o índice de retenção de Lee. Lee Teór: valor encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee para a coluna DB-5. Lee Δ calc-teór: diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura para o índice de retenção de Lee. A_s: Fator de assimetria. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões

4.3.1. Distribuição dos compostos orgânicos sulfurados no espaço bidimensional nas amostras de diesel e nafta

O aproveitamento do espaço cromatográfico bidimensional pelos compostos presentes nas amostras de diesel e de nafta, nas diferentes combinações de conjuntos de colunas, foi avaliado através da **Equação 5** descrita na seção 2.6.4. As **Figuras 12** e **13** mostram a distribuição dos OSC tentativamente identificados por comparação de espectros nas amostras, índices de retenção e identificação positiva para ambas as amostras. As escalas para ambos os eixos são as mesmas para todos os cromatogramas, de forma a facilitar a comparação entre os gráficos. Foram usados os critérios descritos no item 2.6.4 para avaliação do aproveitamento do espaço.

Tabela XVIII. Distribuição dos compostos de diesel e nafta no espaçocromatográfico bidimensional de separação para diferentes grupos de compostos,

Conjunto de	todos os compostos		OSC ide	ent pelo	OSC positiv +		
colunas	detectados		softv	vare	tent ident		
	Diesel	Nafta	Diesel	Nafta	Diesel	Nafta	
DB-5MS/DB-17	0,91	0,68	0,82	0,18	0,23	0,08	
DB-5MS/IL-59	0,88	0,90	0,88	0,61	0,72	0,16	
DB-17/DB-5MS	0,88	0,99	0,80	0,80	0,03	0,09	
IL-59/DB-5MS	0,96	0,96	0,91	0,92	0,37	0,20	

empregando-se diferentes fases estacionárias em GC×GC/TOFMS

Todos os compostos detectados: todos compostos detectados pelo software, incluindo nãosulfurados. Picos cromatográficos resultantes de sangria e não identificados pelo software não foram avaliados neste cálculo.

OSC ident pelo software: somente compostos que contêm enxofre, segundo o software ChromaTOF, sem verificação comparativa manual entre os espectros de massas dos compostos desconhecidos e aqueles da biblioteca NIST 05.

OSC positiv + tent ident: OSC positivamente identificados através do uso de padrões, somados a compostos tentativamente identificados através de comparação entre os espectros de massas e índices de retenção de Van den Dool & Kratz e de Lee obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica
Os resultados obtidos para aproveitamento do espaço 2D para todos os picos detectados se mostraram semelhantes, como mostra a **Tabela XVIII**, com exceção do valor encontrado para a amostra de nafta no conjunto de colunas DB-5MS/DB-17 (0,68), que se mostrou bem inferior. Este valor pode ser justificado pela baixa seletividade da fase estacionária da segunda dimensão, que não proporcionou melhoria significativa na separação dos picos cromatográficos, resultando em menor número de compostos sulfurados tentativamente identificados pelo software. Entretanto, os resultados mais importantes para os objetivos deste trabalho referemse ao que se obteve relativamente ao aproveitamento do espaço de separação pelos OSC positivamente identificados, tentativamente identificados por comparação de espectros de massas e por índices de retenção das diferentes amostras com aqueles reportados na literatura científica (quarta coluna da **Tabela XVIII**, destacada em cinza claro).

Os conjuntos de colunas onde está incluída a fase estacionária de líquido iônico (DB-5MS/IL-59 e IL-59/DB-5MS) foram os que resultaram em melhor aproveitamento do espaço de separação, para a amostra de diesel, conforme a **Tabela XVIII**. As colunas DB-5MS/IL-59 proporcionaram, para a amostra de diesel, valores de 0,72 para a distribuição de OSC tentativamente identificados enquanto que para a combinação IL-59/DB-5MS o valor foi de 0,37. Em contrapartida, os resultados obtidos para a amostra de nafta, mostraram-se melhores para o conjunto IL-59/DB-5MS (0,20) comparativamente ao conjunto DB-5MS/IL-59 (0,16). É importante destacar que, embora a combinação IL-59/DB-5MS tenha tido uma distribuição 20% superior ao jogo DB-5MS/IL-59 (de 0,20 para 0,16, respectivamente), esta segunda combinação possibilitou a identificação de um número maior de compostos sulfurados (25 e 23 OSC, para DB-5MS/IL-59 e IL-59/DB-5MS, respectivamente), conforme Tabelas VIII e IX, o que é considerado de maior importância que a distribuição no espaço cromatográfico bidimensional. Desta forma, a combinação de colunas DB-5MS/IL-59 foi considerada superior.

A **Figura 12**, exibida a seguir, mostra a distribuição em diagramas de ápices dos compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por comparação de espectros de massas e de índices de retenção nas amostras DI e N1 de diesel e nafta, respectivamente. Os diagramas são exibidos com escalas fixas para os

quatro jogos de colunas lado a lado, com objetivo de facilitar a comparação entre os diagramas.





Para todos os jogos de colunas foi possível observar uma eluição estruturada no que diz respeito aos grupos de compostos sulfurados. Compostos de menor massa molecular como tiofenos (T) e benzotiofenos (BT) sofreram eluição antes dos dibenzotiofenos (DBT). De forma semelhante, os substituintes de um, dois, três ou quatro grupos metila eluíram na ordem dos pontos de ebulição dos compostos, isto é, os de menor massa molecular eluíram antes dos mais pesados, de forma que se observa nitidamente o chamado de efeito telhado, já reportado anteriormente por outros pesquisadores [132][161][178]. Entretanto, como se pode observar no conjunto DB-5MS/IL-59, os compostos de maior massa molecular eluem antes daqueles de menor massa molecular na ²D, como por exemplo os C5-BT eluem antes dos C4-BT, que eluem antes dos C3-BT e assim por diante. De forma semelhante, os C2-DBT tendem a eluir antes dos C1-DBT, sendo que alguns destes estão fora de ciclo. Dois efeitos auxiliam na explicação deste fato: os compostos de maior massa molecular são mais retidos na ¹D, de forma que ingressam na ²D a temperaturas mais altas, o que acelera o seu percurso na ²D. Concomitantemente, embora ainda não estejam claramente elucidados os mecanismos de retenção das colunas de líquido iônico, dada a natureza polar da coluna IL-59, esta possivelmente, tende a reter menos intensamente os compostos de maior massa molecular.

A análise de diesel no conjunto DB-5MS/DB-17 exibiu uma série de analitos eluindo em regiões próximas, conforme a **Figura 12-A**. Na região 36-39 minutos e 4-5 segundos para a ¹D e ²D, respectivamente, há a eluição dos isômeros C1-BT. Já na área entre 41 e 50 minutos na primeira dimensão e 4 e 5 segundos na segunda dimensão, os isômeros de C2-BT, C3-BT e C4-BT, que eluem próximos uns dos outros, conforme destacado. Mais próximo do final da região de eluição dos OSC, entre 55 e 63 minutos na ¹D e 5 e 6 segundos para a ²D, foram encontrados DBT, isômeros de C1-DBT, tioxanteno, C3-BT, isômeros de C2-nafto[2,3-b]tiofeno, além de outros OSC. Assim, percebe-se claramente que a coluna DB-17 na ²D não propiciou suficiente separação para estes isômeros dentro de suas classes. Observa-se apenas uma melhora na separação entre os BT e os DBT.

Uma comparação entre os diagramas de ápices obtidos para a amostra de diesel com os conjuntos de colunas DB-5MS/IL-59 (**Figura 12-B**) e DB-5MS/DB-17 (**Figura 12-A**) mostra claramente a superioridade da coluna de líquido iônico na ²D referente à resolução dos OSC, quando comparada à DB-17. Esta separação superior pode ser observada pela detecção de tiofeno e C1-tiofeno na região entre 10 e 15 minutos na ¹D e 2 e 3 segundos na ²D, algo que não ocorreu nos outros jogos de colunas, e também pela resolução parcial entre os picos cromatográficos situados na região de 38-40 minutos no eixo da ¹D e 4-5 segundos na ²D. Estes analitos resolvidos parcialmente referem-se aos C1-BT, cujos isômeros são de difícil separação mesmo para a cromatográfia bidimensional abrangente. Para a região de

91

42-44 minutos na ¹D e 4-5 segundos na ²D, há a presença dos isômeros C2-BT, que também são de difícil resolução. Aproximadamente em 46-48 minutos no eixo da primeira dimensão e 4-5 segundos na segunda dimensão, os C3-BT eluem e verifica-se uma separação cromatográfica parcial dos mesmos. Para a ¹D aos 50-53 minutos e 4-5 segundos para a ²D, eluem os isômeros C4-BT. Já na primeira dimensão aos 64-65 minutos e 6-7 segundos na segunda dimensão há a eluição próxima dos C1-DBT, C2-DBT e C2-nafto[2,3-b]tiofeno. O fenômeno de pico fora de ciclo é visível para alguns C1-DBT, na região entre 60 e 65 min na ¹D. Neste caso, esta ocorrência é vantajosa, já que a região do espaço 2D, onde os picos fora de ciclo eluem não se encontra ocupada por nenhum outro composto sulfurado.

Na análise da amostra de diesel, os resultados obtidos com o jogo de colunas DB-17/DB-5MS foram os que apresentaram as piores separações, conforme a **Figura 12-C**. Todos os compostos sulfurados eluem próximo à região dos 4 segundos na segunda dimensão, visto que a ²D praticamente não influenciou na resolução dos compostos. Desta forma, houve uma separação muito precária dos isômeros do C1-BT, agrupados entre 42 e 44 minutos, como pode ser visto no destaque. Os C2-BT eluíram entre 46 e 50 minutos, enquanto que os C3-BT foram identificados entre 51 e 55 minutos. Os isômeros do C1-DBT foram encontrados na região entre 66 e 69 minutos, enquanto que os C2-DBT sofreram eluição entre 69 e 71 minutos.

Com o uso do conjunto de colunas IL-59/DB-5MS (**Figura 12-D**) foi possível observar que os Cn-BT eluem entre 30 e 45 min na ¹D, enquanto que no conjunto DB-5MS/IL-59 (**Figura 12-B**) a separação destes compostos ocupa um espaço maior na ¹D, entre 30 e 55 min. É interessante observar que o conjunto de colunas IL-59/DB-5MS (**Figura 12-D**) se mostrou inferior ao conjunto DB-5MS/IL-59 (**Figura 12-D**) se mostrou inferior ao conjunto DB-5MS/IL-59 (**Figura 12-B**) no que tange à separação intergrupo de C1-DBT e C2-DBT, posto que a separação por massa molecular na ¹D, quando se emprega a DB-5MS, é mais eficiente do que a que ocorre com a IL-59. Por outro lado, o uso da IL-59 na ²D também favorece uma maior resolução dos isômeros DBT do que se observa no caso do emprego da DB-5MS nesta mesma dimensão.

Na análise utilizando o conjunto de colunas IL-59/DB-5MS foi possível observar boa separação quando comparado com os jogos DB-5MS/DB-17 (**Figura 12-A**) e DB-17/DB-5MS (**Figura 12-C**).

Similarmente às análises de diesel, a **Figura 13** mostra os diagramas de ápices das análises de nafta em diferentes conjuntos de colunas.



Figura 13. Diagramas de ápices dos compostos orgânicos sulfurados da amostra de nafta tentativamente identificados através de dados de espectros de massas, índices de retenção e positivamente identificados, utilizando-se os diferentes jogos de colunas. T: tiofeno. BT: benzotiofeno. Condições cromatográficas constam no item 3.2.3

O número de OSC tentativamente identificados na amostra de nafta é inferior ao que foi verificado na amostra de diesel, o que torna os cromatogramas da nafta um pouco mais simples que os de diesel [27, 186]. Na **Figura 13-A** se observa que a coluna DB-5MS do conjunto DB-5MS/DB-17 mostra separação entre grupos de isômeros: C1-, C2- e C3-T, bem como BT, C1-, C2-, C3-BT, estes últimos também presentes na amostra de diesel. O C3-BT foi encontrado somente neste jogo de colunas, o que pode ser justificado por coeluições que ocorreram quando outros jogos foram utilizados. A separação entre os tiofenos e BT ocorre de forma satisfatória na coluna DB-17 na ²D.

Observa-se claramente que o diagrama de ápices referente ao conjunto de colunas DB-5MS/IL-59 (**Figura 13-B**) apresentou uma separação superior para os grupos de isômeros BT, C1-, C2-BT, C3-BT, quando comparado ao diagrama do conjunto IL-59/DB-5MS (**Figura 13-D**). Também se verificou que os analitos, 2-(1-metiletil)-T e 2,3,4-trimetil-T (tempos de retenção na ¹D de 22,4 e 22,9 minutos, respectivamente) eluíram próximos um do outro.

Empregando o jogo de colunas DB-17/DB-5MS foi possível verificar, conforme **Figura 13-C**, de forma similar à amostra de diesel, que a separação na ²D foi negativamente afetada por esta combinação de colunas. A separação na segunda dimensão, neste caso, foi inferior ao que se observou no conjunto DB-5-MS/DB-17, já que a DB-17 na ²D é mais eficiente devido à interação dos grupos aromáticos da fase estacionária e dos BT. Com exceção dos compostos 2-metil undecanotiol e dimetil sulfona, entre 4 e 5 segundos na ²D, todos os outros compostos sulfurados ficaram posicionados na região entre 3 e 4 segundos na segunda dimensão.

Para a combinação de colunas IL-59/DB-5MS (**Figura 13-D**) foi observado um menor número de compostos sulfurados (23) do que com o jogo DB-5MS/IL-59 (15), embora tenha sido obtida uma melhor separação dos sulfurados no conjunto IL-59/DB-5MS, principalmente na região inicial do diagrama. Nesta região, entre 3 e 16 min na ¹D e entre 2 e 7 segundos na ²D, foram encontrados compostos como C1-, C2- e C3-T e seus respectivos isômeros. Já na região intermediária do diagrama de cores, entre 29 e 35 minutos na primeira dimensão e 4 e 5 segundos na segunda, houve a eluição de compostos sulfurados mais pesados, como o BT e seus isômeros C1- e C2-BT.

O maior aproveitamento do espaço cromatográfico pode ser visualizado quando são utilizadas as colunas IL-59, tanto na ¹D quanto na ²D, para ambas as amostras de diesel e nafta. Os compostos sulfurados encontrados em ambas as

amostras estão de acordo com aqueles descritos na literatura científica [187][188][27].

A identificação tentativa dos compostos sulfurados foi possível nas amostras de diesel e nafta, mesmo que a resolução de vários analitos tenha sido parcial no espaço 2D. Entretanto, a presença destes compostos em concentrações maiores do que as verificadas neste trabalho pode acarretar em dificuldades maiores de separação cromatográfica, mesmo com o emprego de colunas de líquido iônico como a IL-59. Dentre os dois jogos de colunas onde a IL-59 foi utilizada, o conjunto DB-5MS/IL-59 ainda foi o que apresentou maior eficiência.

4.3.2. Coeluições encontradas

Coeluições de hidrocarbonetos poliaromáticos е hidrocarbonetos poliaromáticos sulfurados são um problema analítico bem conhecido quando se trabalha com amostras complexas, como petróleo e derivados em 1D-GC/MS. A utilização da técnica bidimensional na amostra de diesel, com o emprego dos conjuntos de colunas DB-5MS/DB-17, IL-59/DB-5MS e DB-5MS/IL-59 resultou ainda em um certo número de coeluições, conforme mostra a Tabela XIX. Algumas destas coeluições foram citadas na literatura científica por envolverem compostos que apresentam alguma recalcitrância ao processo de remoção de enxofre, como o dibenzotiofeno [189][190]. Nos jogos DB-5MS/DB-17 e IL-59/DB-5MS foram observadas quatro coeluições em cada um, onde vários pares de picos cromatográficos apresentaram resolução inferior a 1,5 ou próxima deste valor, sendo estas separações obtidas consideradas insuficientes [147].

O conjunto de colunas DB-5MS/IL-59 apresentou a maior eficiência neste aspecto, dentre todos os conjuntos avaliados, visto que foi encontrada apenas uma coeluição entre PAH e PASH, entre 2-metil tiofeno e tolueno.

Não foram encontradas coeluições de PAH e compostos sulfurados na combinação DB-17/DB-5MS. Isto pode ser justificado pelo baixo número de compostos sulfurados encontrados na análise da amostra de diesel neste jogo de colunas, o que favoreceu este tipo de comportamento. Este menor número é justificado pelo grande número de coeluições de compostos em geral, devido ao

baixo aproveitamento da segunda dimensão do espaço cromatográfico, como pode ser visto na Figura 12-C.

Tabela XIX – Coeluições de hidrocarbonetos poliaromáticos sulfurados e hidrocarbonetos poliaromáticos encontradas em amostra
de diesel, utilizando-se diferentes jogos de colunas cromatográficas

¹ t _R (min) e	Coeluição	D	¹ t _R (min) e	Coeluição	Р	¹ t _R (min) e	Coeluição	D
² t _R (s)	DB-5MS/DB-17	κ _s	² t _R (s)	DB-5MS/IL-59	κ _s	² t _R (s)	IL-59/DB-5MS	Γs
45,13 e 4,74	Acenafteno	2.62	12,98 e 2,85	2-Metil tiofeno	0.21	29,1 e 3,91	Naftaleno	0.55
44,03 e 4,31	2-Propil benzo[b]tiofeno	2,03	12,98 e 2,76	Tolueno	0,31	29,67 e 3,90	Benzo[b]tiofeno	0,55
56,3 e 5,63	Antraceno	0,32				38,3 e 5,19	Acenafteno	1 1 1
56,30 e 5,85	Dibenzotiofeno					38,6 e 5,17	Benzo[b]tiofeno, 7-etil-2-metil-	1,14
57,0 e 5,43	Fenantreno	0.94				40,5 e 4,57	2-Etenil naftaleno	1.06
57,23 e 5,94	Nafto[2,3-b]tiofeno	0,04				40,43 e 4,92	Benzo[b]tiofeno, 2,5,7-trimetil-	1,00
77,00 e 7,39	4,4'-Tiobis(2-metilfenol)	1,49				57,6 e 3,68	Fenantreno	0.62
77,23 e 6,38	Benz[a]antraceno					57,43 e 3,71	Nafto[2,3-b]tiofeno	0,03

¹t_R: tempo de retenção na primeira dimensão; ²t_R: tempo de retenção na segunda dimensão; R_s: resolução

4.3.3. Avaliação do fator de assimetria

Foram avaliados os valores de fator de assimetria de picos de compostos sulfurados em todas as combinações de colunas empregadas nas análises bidimensionais, conforme condições experimentais descritas na seção 3.2.3. A **Tabela XX** mostra o número de compostos que possuem picos com fator de assimetria (A_S) considerado inadequado, ou seja, cujo valor não se apresenta entre 0,8 e 1,2, além do valor total de sulfurados e o percentual destes que possui assimetria inadequada.

Tabela XX – Número de picos de compostos sulfurados de diesel e nafta que apresentam fatores de assimetria fora da faixa de 0,8 a 1,2 para diferentes conjuntos de colunas empregadas em GC×GC/TOFMS

Amostro	Combinação de colunas					
Amostra	DB-5MS/DB-17	DB-5MS/IL-59	DB-17/DB-5MS	IL-59/DB-5MS		
diesel (n° de OSC de n° total de picos)	21 de 36	25 de 55	12 de 29	20 de 44		
diesel (% do n° total de OSC com A _S inadequado)	58	45	42	45		
nafta (n° de OSC de n° total de picos)	5 de 23	4 de 25	3 de 20	9 de 23		
nafta (% do n° total de OSC com A _S inadequado)	22	16	15	39		

Como pode ser observado na **Tabela XX**, a combinação DB-5MS/IL-59 forneceu um número semelhantemente baixo de picos com assimetria considerada inadequada quando comparada com as outras combinações de colunas para a amostra de diesel. Embora a amostra de diesel no jogo DB-17/DB-5MS tenha um percentual menor de picos assimétricos, isso pode ser justificado pelo menor número de sulfurados detectados (29, quando comparado com os 55 da combinação DB-5MS/IL-59). Esta mesma justificativa pode ser empregada para a amostra de nafta, onde um número menor de compostos sulfurados foi detectado na 98 DB-17/DB-5MS, comparativamente aos demais conjuntos de colunas. Sendo assim, os resultados de assimetria de pico não vão em detrimento da escolha já realizada, através de outros parâmetros, do conjunto de colunas DB-5MS/IL-59.

4.4. ANÁLISE DE CACHAÇA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

As análises bidimensionais da amostra de cachaça por SPME empregando as fibras DVB/CAR/PDMS e DVB/CAR/PDMS protegida demonstraram um maior número de compostos sulfurados nesta amostra, quando comparadas com a análise monodimensional. Estes números podem ser vistos na **Tabela XXI**.

Tabela XXI. Número de compostos detectados e tentativamente identificados nas análises cromatográficas bidimensionais utilizando-se SPME no modo *headspace* e

no modo protegido (imersão direta) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de massas, empregando-se o conjunto de

Fibra	Todos detectados	Compostos tent. ident. por MS	OSC detectados	OSC tent. ident. por MS
DVB/CAR/PDMS	4005	283	148	21
DVB/CAR/PDMS protegida	4360	380	115	29

colunas	IL59/C	DB-5MS
---------	--------	--------

Todos detectados: número total de compostos detectados, independente de classe química Compostos tent. ident. por MS: compostos tentativamente identificados por comparação de espectros de massas da biblioteca NIST 05 como aqueles dos compostos desconhecidos, independente da classe química

OSC detectados: número de compostos orgânicos sulfurados detectados

OSC tent. ident. por MS: número de compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados através da comparação de espectro de massas da biblioteca NIST 05 com aqueles dos compostos desconhecidos

A coluna da **Tabela XXI** referente à identificação tentativa de compostos não levou em consideração picos espúrios, como aqueles referentes à sangria da coluna e fragmentos liberados pelo filme polimérico de SPME. A literatura científica não disponibilida valores de índices de retenção de van den Dool e Kratz e de Lee para 99 a coluna IL-59, de forma que o cálculo dos mesmos não foi realizado por não haver valores de referência para uma possível comparação. Além disso, a interação entre as fases estacionárias de líquido iônico e compostos orgânicos nelas analisados tem demonstrado ser diferente da interação dos mesmos com colunas convencionais. Um exemplo disto é a inversão da ordem de eluição de alquil fosfatos, reportada por Harynuk *et al.* na amostra de derivados de petróleo [136]. Este exemplo, bem como outros reportados na literatura [116][191] demonstra que os índices de retenção em colunas de líquido iônico ainda é um assunto novo, que deve ser investigado e melhor compreendido como ferrramenta analítica de identificação.

Artigos recentemente publicados demonstram a necessidade de análises metabolômicas que envolvam a detecção do maior número de metabólitos em diferentes amostras, mesmo quando o processo de identificação tentativa não se apresenta revestido de todas as etapas de certificação para a identificação, já que a visualização da existência de um número muito maior de compostos é importante para que seja feita uma caracterização mais abrangente da amostra [89][192]. Desta forma, para a amostra de cachaça foi feita a identificação tentativa apenas por comparação de espectros de massas de todos os compostos detectados com aqueles da biblioteca NIST 05. Estudos posteriores serão necessários para realização de identificação tentativa por índices de retenção e/ou positiva dos compostos da cachaça listados neste trabalho.

Como pode ser observado na **Tabela XXI**, a fibra DVB/CAR/PDMS com recobrimento forneceu um maior número de compostos tentativamente identificados contendo ou não enxofre. A lista dos compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados para as duas fibras (sem e com recobrimento) está nas **Tabelas XXII** e **XXIII**. Por motivo de estrutura do texto, as tabelas completas, com todos os compostos tentativamente identificados (**Tabelas B5 e B6**) estão no **Apêndice B**.

Tabela XXII – Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por comparação de espectros de massas reportados na literatura com aqueles do *headspace* de uma amostra de cachaça, obtidos por microextração em fase sólida (DVB/CAR/PDMS) e cromatografia gasosa com detector de espectrométrico de

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N
2,33	2,25	dimetil sulfeto	925	770
2,83	2,61	C1-propanotiol	761	145
3,67	2,68	metanotiol	673	285
5,50	4,14	dimetil disulfeto	929	157
6,00	3,36	metil tiolacetato	920	164
10,17	2,43	C1-1,2,3-tiadiazól	820	312
12,33	6,31	tert-butil methyl disulfeto	871	465
16,00	3,09	1-propeno-1-tiol	597	2508
19,17	4,85	C1-furanometanotiol	678	413
20,50	7,71	di-tert-butil disulfeto	898	4037
22,00	8,04	2-pentil tiofeno	808	14
23,67	1,98	C1-1,2,3-tiadiazól	684	189
24,17	3,58	dihidro-2-metil 3(2H)-tiofenona	904	1354
26,67	9,80	bis(1,1-dimetiletil) trisulfeto	893	48736
31,17	3,61	ácido acético, (etiltio)etil éster	632	54
31,83	2,75	3-tiofenecarboxaldeído	679	49
36,33	0,06	sulfato de 4-vinilfenol	599	22
36,50	2,50	2-propeno-1-tiol	652	77
37,33	3,18	benzotiazól	825	101
40,33	1,87	dimetil sulfóxido	754	385
41,83	1,88	dimetil sulfona	500	146

massas

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído

Tabela XXIII – Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por comparação de espectros de massas reportados na literatura com aqueles de uma amostra de cachaça, obtidos por microextração em fase sólida no modo protegido e cromatografia gasosa com detector de espectrométrico de massas

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N
2,67	2,56	C1-Propanotiol	781	267
5,50	3,95	dimetil dissulfeto	581	126
8,33	2,32	C1-Propanotiol	762	46
8,67	5,85	(1,1-dimetiletil)(1-metilpropil) dissulfeto	702	549
12,33	6,31	tert-Butil Metil dissulfeto	756	59
18,17	1,95	bis[1-(metiltio)etil] dissulfeto	697	80

19,17	4,85	C1-furanometanotiol	593	135
20,50	7,71	Di-tert-butil dissulfeto	894	981
22,00	8,10	2-pentil tiophene	673	71
24,17	3,58	dihidro-2-metil-3(2H)-tiofenona	904	688
24,17	8,32	(2-Metil[1,3]ditian-2-il)metanol	604	213
25,83	7,43	ácido 3-(metiltio)-propanóico	601	161
26,67	9,77	bis(1,1-dimetiletil) trissulfeto	906	20957
29,00	0,30	2-(4-metilbenzylsulfonyl)-tiophene	833	16
30,50	9,78	Metidation	713	48
33,33	4,77	ciclobuta[1,2-b:3,4-b']ditiofeno, octahidro-, 1,1,4,4-tetraóxido	653	172
33,33	8,66	2-(1,4,4-trimetilciclohex-2- enil)[1,3]ditiano	671	13
34,17	0,85	1-(2,4-dimetil-fenil)-2-(4H- [1,2,4]triazol-3-ilsulfanil)-etanona	594	125
34,83	0,18	ácido 1,1,3-trimetil-3-fenilbutil éster tiocianico	754	8
37,17	5,01	ácido, S-(2-metilbutil) éster ethanotióico	505	32
37,17	5,81	1,2,4-tritiolano, 3,5-bis(1-metiletil)-	782	191
39,00	6,89	1,9-nonanoditiol	568	243
39,83	1,30	S-(4-clorofenil) 3-(4-etóxifenil)-2- propenotioato	872	70
42,00	3,42	metil 4-metileno-2-fenilciclopentil sulfona	627	16
43,33	4,65	2H-1-benzotiopireno, octahidro-3- propil-	661	137
43,50	3,14	acetamida, 2-(4-morfolil)-N- (4,5,6,7-tetrahidro-2-ciano- benzotien-3-il)-	709	78
45,67	2,90	butane, 1,1'-tiobis[3-metil-	580	85
46,17	6,05	bis[2,4-dimetilbenzil]sulfona	584	45
51,83	3,53	ácido 6-metil-4-[(4-metilfenil) sulfonill 5-heptenóico	597	197

Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído

Como pode ser observado nas **Tabelas XXII e XXIII**, diferentes compostos sulfurados foram extraídos pelas duas fibras nas análises por imersão direta e de *headspace*. Ambas as fibras foram capazes de extrair compostos mais leves como dimetil sulfeto, C1-propanotiol e C1-furanometanotiol, além de bis(1,1-dimetiletil)-trissulfeto, C1-dihidro tiofenona, di-tert-butil disulfeto e C1-tert-butil disulfeto. Entretanto, alguns compostos sulfurados mais leves foram extraídos apenas quando da extração do *headspace* da amostra com o filme de DVB/CAR/PDMS, como por 102

exemplo, propeno tiol, sulfato de vinilfenol, benzotiazól, dimetil sulfeto, dimetil sulfona, dimetil sulfóxido, metanotiol, metil tioacetato e C5-tiofeno.

Já a análise por imersão direta foi capaz de extrair OSC como nonanoditiol, bis([metiltio]etil) dissulfeto e ácido metiltiopropanóico, que não foram extraídos pela análise de *headspace*.

Desta forma, torna-se claro a função complementar das duas fibras, ou seja, a análise por *headspace* é recomendada quando há interesse em analitos voláteis e semivoláteis, enquanto que a análise por imersão direta com a fibra protegida deve ser utilizada quando os analitos possuem menor volatilidade. O uso de ambas é vantajoso quando se procura um perfil mais abrangente da amostra em estudo, tornando possível verificar-se a presença de um escopo mais amplo de compostos voláteis e semivoláteis.

As **Figuras 14 e 15** exibem os diagramas de ápices das análises de SPME relativas ao uso das duas fibras de DVB/CAR/PDMS com e sem proteção. No diagrama de ápices obtido por HS-SPME-GC/MS foi observada a eluição de compostos pertencentes a determinadas classes químicas em regiões delimitadas do espaço cromatográfico. Este efeito de estruturação é notável para os compostos aromáticos.

Compostos diversos pertencentes às classes químicas de álcoois, ésteres, naftalenos e aminas foram tentativamente identificados nas análises realizadas em ambos os modos de operação da SPME (HS- e MP-)-GC×GC/TOFMS.



Figura 14 - Diagrama de ápices de compostos tentativamente identificados, extraídos de uma amostra de cachaça por HS-SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS, utilizando o jogo de colunas IL-59/DB-5MS



Figura 15 - Diagrama de ápices de compostos tentativamente identificados, extraídos de uma amostra de cachaça por DI-SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS, utilizando o jogo de colunas IL-59/DB-5MS

A análise de *headspace* resultou em um maior número de éteres na região entre 0 e 10 minutos na primeira dimensão e entre 2 e 10 segundos na segunda dimensão. Embora na análise de imersão direta também tenham sido identificados alguns éteres nessa região, eles estão presentes em menor número. Também foi identificado um grande número de compostos aromáticos na região entre 5 e 40 minutos na ¹D e entre 5 e 10 segundos na ²D. Em relação aos compostos aromáticos detectados, na análise de *headspace* predominam benzenos e naftalenos mais leves.

A análise dos componentes extraídos por imersão direta (**Figura 15**) mostrou um maior aproveitamento do espaço cromatográfico, principalmente no que diz respeito à região entre 40 e 50 minutos na primeira dimensão e 5 e 10 segundos na segunda dimensão. Esta região é ocupada principalmente por ésteres e compostos com funções diversas. Também foi identificado um maior número de OSC, conforme citado anteriormente. Os compostos aromáticos identificados nesta análise foram principalmente benzenos, naftalenos e fluorenos mais pesados, com um número maior de substituintes.

Os compostos tentativamente identificados por SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS, tanto no modo *headspace*, como no modo protegido estão de acordo com o descrito na literatura científica para este tipo de amostra [167, 178, 179]. Os compostos relatados na literatura científica em amostras de cachaça através de análises de SPME que também foram extraídos da cachaça investigada neste trabalho, nos dois modos de operação da SPME foram fenil etil álcool, 2,4nonadienal [174], acetato de etila, C2-naftaleno [193, 194], acetato de 3-metilbutanol, C4-benzeno [195], PAH com diversos substituintes [82], xileno, hexanol, heptanol, nonanal, C4-benzeno, 1-etenil-4-metóxi-benzeno, C4-2,3-dihidro-indeno [40].

Entre os compostos presentes no *headspace* extraídos somente com a fibra DVB/CAR/PDMS não protegida estão compostos, de forma geral, mais voláteis, como o heptanol, 1,1-di-etóxi-3-metil-butano, 1-(1-etóxi-etóxi) pentano, C4-2,3-di-hidro indeno [195], acenaftileno, benzofluoranteno [82] e nonanol [40].

A fibra DVB/CAR/PDMS protegida em contato direto com a amostra de cachaça foi capaz de extrair compostos como 2,4-nonadienal, 1,1-di-etóxi-2-metil-

propano, ciclo-octatotraeno, 1,1-di-etóxi-pentano, C4-octanoato, propil octanoato [40, 195], naftaleno, fluoreno, C1- e C2-fluoreno, fenantreno, C2- e C3-fenantreno [82], octanoato de propila e 2-metil-1-butanol [194].

Segundo a literatura científica, a presença de PAH em cachaça têm efeito negativo no gosto do produto e são potencialmente cancerígenos [196]. Sua presença é devido à utilização de cana de açúcar parcialmente queimada como matéria-prima, exposição a ambiente próximo de solos onde foram realizadas queimadas, armazenagem em plásticos ou proximidade de estradas [82][196]. Compostos como ésteres, certos álcoois, cetonas e ácidos tem efeitos positivos para o sabor da cachaça [195][196][197][188,189]. Já éteres tem contribuição negativa ao aroma do produto [195, 199].

Muitos outros compostos foram detectados por SPME (DVB/CAR/PDMS)-GC×GC/TOFMS na cachaça, nos modos *headspace* e protegido, entretanto, a dificuldade de identificação destes pela ausência de dados de índices de retenção em colunas de líquido iônico dificulta esta tarefa. Desta forma, trabalhos posteriores empregando coinjeção com padrões, bem como análises desta amostra de cachaça em outros conjuntos de colunas para os quais se tenha índices de retenção de referência serão necessários.

4.4.1 Distribuição dos compostos orgânicos sulfurados no espaço bidimensional na amostra de cachaça

A **Tabela XXIV** mostra os valores de aproveitamento de espaço cromatográfico para as diferentes análises de SPME. A equação 5 (seção 2.6.4) foi empregada para o cálculo do aproveitamento do espaço cromatográfico.

 Tabela XXIV. Distribuição dos compostos de cachaça no espaço cromatográfico

 bidimensional de separação para diferentes grupos de compostos em

Fibro	todos os compostos	OSC ident. pelo	OSC tent.
FIDIA	detectados	software	ident.
DVB/CAR/PDMS	0,92	0,92	0,69
DVB/CAR/PDMS	0,95	0,92	0,91

GC×GC/TOFMS no conjunto de colunas IL59/DB-5MS

Todos os compostos detectados: todos compostos detectados pelo software, incluindo nãosulfurados. Picos cromatográficos resultantes de sangria e não identificados pelo software não foram avaliados neste cálculo

OSC ident. pelo software: somente compostos que contêm enxofre, segundo o software ChromaTOF, sem comparação manual dos espectros de massas

OSC tent. ident.: OSC tentativamente identificados através de comparação entre os espectros de massas da biblioteca NIST 05 e aqueles dos compostos da cachaça

O uso da fibra protegida de DVB/CAR/PDMS em contato direto com a amostra de cachaça e a análise dos compostos extraídos por GC×GC/TOFMS resultou em um maior aproveitamento do espaço cromatográfico, comparativamente ao uso da DVB/CAR/PDMS, sem proteção, exposta ao *headspace* da mesma amostra. Quando foram avaliados todos os compostos (aproveitamento do espaço de separação de 0,95 versus 0,92; conforme **Tabela XXIV**) e também quando foram considerados somente os compostos sulfurados tentativamente identificados (0,91 versus 0,69; conforme **Tabela XXIV**).

4.5. RESUMO DOS RESULTADOS

- Não foram detectados compostos orgânicos sulfurados, nos modos varredura e SIM por GC/MS, em três amostras de diesel, uma de LCO, uma de GOLK e duas de nafta, empregando-se oito colunas cromatográficas (DB-5MS, DB-17, IL-59, IL-60, IL-61, IL-76, IL-82, IL-111), provavelmente devido à alta complexidade destas matrizes e à baixa concentração dos OSC nas mesmas.
- O uso das colunas capilares de líquido iônico (IL-76, IL-82, IL111) para análise de OSC em diesel e nafta foi descartado, visto que foi observada a presença de caudas em vários picos cromatográficos, durante a análise da amostra de diesel.

- Resultados referentes a dois critérios de avaliação foram levados em consideração para a escolha da IL-59 como melhor fase estacionária para as análises subsequentes de GC×GC/TOFMS. Foram encontrados 73, 80 e 75 picos cromatográficos que apresentaram valor de resolução mínimo de 1,5 e um fator de separação maior que 1,02 para as colunas IL-59, IL-60 e IL-61, respectivamente. Tendo em vista que a indisponibilidade da coluna IL-60 nas dimensões usuais para a ²D, a IL-59 foi considerada melhor do que a IL-61, pois a intensidade da linha-base da IL-59 foi inferior à da IL-61 na região central do cromatograma (em 42,5 min, 3.900.000 e 2.500.000, respectivamente). Valores de resolução e fator de separação entre PAH e hidrocarbonetos lineares (Tabela VI) obtidos com a coluna IL-59 comparativamente às outras colunas também corroboraram para a escolha desta fase estacionária.
- ✓ A similaridade espectral de vários compostos não sulfurados foi ligeiramente superior (de 1 a 4 %) quando estes foram analisados em colunas de líquido iônico comparativamente aos resultados obtidos em colunas convencionais como DB-5 e DB-17.
- ✓ As amostras diesel DI e nafta N1 foram consideradas representativas de todas as amostras de diesel e de nafta, respectivamente, visto que as mesmas mostraram maior complexidade nos cromatogramas obtidos por 1D-GC/MS, com os vários tipos de fases estacionárias empregados neste trabalho, bem como nos diagramas de cores preliminares obtidos por GC×GC/TOFMS obtidos com o conjunto de colunas DB-5MS e DB-17.
- ✓ As fibras de SPME PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS (com e sem proteção) foram avaliadas utilizando-se uma amostra de suco de maçã comercial e GC/MS. As fibras de DVB/CAR/PDMS resultaram em um maior número de compostos sulfurados, de forma que foram utilizadas estas fibras em todas as análises posteriores.
- Amostras de maçã triturada, vinho tinto, vinho branco e cachaça foram submetidas à SPME com fibras DVB/CAR/PDMS, com e sem proteção (análise de *headspace* e de imersão direta, respectivamente). A amostra de cachaça resultou na extração de um maior número de compostos sulfurados em ambos

os modos de extração, inclusive compostos de maior massa molecular, através do uso de GC/MS.

- A extração de amostra de cachaça empregando-se a fibra de DVB/CAR/PDMS no modo de imersão direta resultou, de forma geral, em um maior número de compostos, especialmente na segunda parte do cromatograma (tempos de retenção mais altos), onde eluem compostos mais polares e/ou de maior massa molecular, de forma a proporcionar um perfil mais abrangente dos componentes da amostra.
- ✓ Os compostos extraídos por HS e DI-SPME-GC/MS forneceram informações complementares a respeito da amostra de cachaça, embora alguns deles estivessem presentes nos cromatogramas de ambos os modos de extração.
- A correta detecção de todos os compostos sulfurados presentes em amostras de diesel e nafta nas condições de análise cromatográfica empregadas neste trabalho demanda o emprego de um número máximo de picos processados de 5000 (avaliados: 1000, 5000 e 10000) para que nenhum OSC minoritário seja desprezado neste processo. O software ChromaTOF pode identificar incorretamente picos cromatográficos como OSC, sendo necessária uma etapa de verificação individual dos espectros de massas de cada pico cromatográfico e a utilização de índices de retenção, quando estes estão disponíveis na literatura, para que a identificação tentativa dos OSC seja feita corretamente.
- ✓ As análises bidimensionais de amostras de diesel DI e nafta N1 foram realizadas com jogos de colunas DB-5MS/DB-17, DB-5MS/IL-59, DB-17/DB-5MS e IL-59/DB-5MS. Foi verificada a presença de OSC e eluição estruturada dos analitos de acordo com suas diferentes estruturas químicas em todos os jogos de colunas.
- ✓ Os jogos DB-5MS/IL-59 e IL-59/DB-5MS exibiram os melhores resultados referentes ao número de compostos sulfurados tentativamente e positivamente identificados, além de melhor fator de assimetria dos analitos e aproveitamento do espaço cromatográfico bidimensional, tanto para a amostra de diesel como para a amostra de nafta. Entre estes dois jogos, a combinação DB-5MS/IL-59 apresentou maior número de OSC identificados, maior resolução e

aproveitamento do espaço, menor número de analitos com fator de assimetria inadequado e menor número de coeluições de sulfurados com PAH.

- ✓ Entre as duas fibras de DVB/CAR/PDMS, a análise por GC×GC/TOFMS a partir de DI-SPME mostrou um maior aproveitamento do espaço cromatográfico bidimensional, especialmente no que diz respeito à região entre 40 e 50 minutos na primeira dimensão e 5 e 10 segundos na segunda dimensão, onde eluíram ésteres e compostos de classes químicas diversas. Quando somente os OSC tentativamente identificados foram avaliados, a fibra não protegida resultou em um valor de aproveitamento do espaço cromatográfico de 0,69, enquanto que a fibra protegida teve um valor de 0,91.
- Uma vez que as fibras DVB/CAR/PDMS nos modos *headspace* e protegido extraíram compostos distintos, a escolha entre eles deve ser feita de acordo com o objetivo da análise. O uso da fibra não protegida (análise de *headspace*) é aconselhada para analitos de maior volatilidade e a fibra protegida (análise por imersão direta da fibra na amostra) para analitos de menor volatilidade.
- As distintas informações obtidas pelas fibras DVB/CAR/PDMS com e sem proteção nos modos protegido e *headspace*, respectivamente, propiciam informações mais abrangentes sobre a amostra de cachaça, o que mostra o potencial desta técnica para uma análise global desta bebida.

5 CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A combinação de colunas cromatográficas DB-5MS/IL-59 forneceu os melhores resultados no que diz respeito ao aproveitamento do espaço cromatográfico e resolução de coeluições de compostos orgânicos sulfurados entre si e em relação a hidrocarbonetos poliaromáticos, quando aplicada a amostras de diesel e nafta, através de um estudo sistemático de vários conjuntos de colunas investigados em GC×GC/TOFMS (DB-5MS/DB-17, DB-17/DB-5MS, DB-5MS/IL-59, IL-59/DB-5MS), reportado pela primeira vez. Outro aspecto observado foi a grande quantidade de compostos sulfurados tentativamente e positivamente identificados nestas amostras através da GC×GC/TOFMS, devido a sua maior capacidade de pico, seletividade e poder de resolução, quando comparado com a cromatografia monodimensional, na qual não foram detectados compostos sulfurados no modo scan, nem no modo SIM. Entretanto, a existência de coeluições parciais para alguns compostos ainda demonstram que permanece a necessidade de investigação de novas fases estacionárias que aprimorem a separação de compostos sulfurados em amostras complexas.

Esta é a primeira vez que se reporta uma análise qualitativa mais abrangente de uma amostra de cachaça a partir do uso de dois procedimentos distintos de SPME (HS-SPME e DI-SPME com GC×GC/TOFMS) com o filme de DVB/CAR/PDMS, sendo a fibra usada no modo MP recoberta por uma fina camada de PDMS para evitar o desgaste da fase extratora. A presença de compostos mais voláteis a partir da extração no modo *headspace* e a predominância de compostos de massa molecular mais elevada e de compostos mais polares a partir da extração com a fibra protegida imersa na matriz resultaram em informações complementares sobre a amostra. Foi permitido um avanço considerável em direção a um perfil global desta amostra, obtido através do uso de uma ferramenta de extração simples e rápida, acoplando-se a etapa de extração e de análise de forma direta e conveniente, sem procedimentos demorados ou trabalhosos e sem uso de solventes tóxicos ou poluentes. Em ambos os casos, ficou clara a potencialidade do uso da

GC×GC/TOFMS para o estudo do perfil metabolômico de amostras complexas como alimentos e bebidas.

Este perfil mais abrangente da matriz cachaça revelou a presença de compostos que já haviam sido reportados na literatura científica, bem como de compostos tóxicos e/ou poluentes na amostra, como alguns PAH, além da presença de compostos potencialmente ativos para o aroma desta bebida e de outros. Esta identificação ainda precisa ser posteriormente confirmada tentativamente ou positivamente através do uso de índices de retenção e/ou reagentes padrão, empregando-se um conjunto de colunas para o qual se possa obter índices de retenção de referência.

Estes resultados abrem perspectivas para obtenção de um perfil mais abrangente relativamente aos componentes presentes em matrizes complexas em comparação ao que se obtém apenas através de fibras sem proteção, no modo *headspace*. A maior durabilidade das fibras protegidas reportada na literatura para imersão direta em alguns casos analíticos encoraja o emprego da DI-SPME a matrizes complexas de vários tipos, tanto na área de alimentos e bebidas, como na química forense, matrizes ambientais, plantas, animais, etc.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificação da eficiência do melhor conjunto de colunas empregado para compostos sulfurados em análises de nafta e diesel para a análise de compostos nitrogenados nestas mesmas amostras, por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo.

 Aplicação do melhor conjunto de colunas empregado para compostos sulfurados em análise de nafta e diesel para a análise de outras matrizes correlatas, onde os compostos sulfurados também são importantes e de difícil análise, como por exemplo, frações mais pesadas derivadas de petróleo, extratos e pirolisados de carvão, etc.

- Investigação da eficiência de outros jogos de colunas cromatográficas capilares de líquido iônico, como DB-5MS/IL-59 para análises abrangentes de componentes voláteis e semivoláteis de cachaça e de outras amostras complexas, da área de alimentos e bebidas, por microextração em fase sólida, com a utilização das fibras extratoras com e sem proteção, juntamente com GC×GC/TOFMS. O uso de uma coluna DB-5MS ou equivalente na ¹D proporcionaria a comparação de LTPRI, bem como de índices de retenção de Lee determinados experimentalmente com aqueles reportados na literatura, de forma a facilitar a identificação tentativa dos diversos compostos presentes nos cromatogramas. A identificação tentativa através destas ferramentas deverá também auxiliar na aquisição de padrões para que se faça também a identificação positiva dos compostos em questão.

- Emprego da técnica de SPME, no modo protegido e no modo *headspace* para aquisição de informações mais abrangentes sobre matrizes da área de alimentos e bebidas, incluindo-se inclusive alimentos frescos que podem ser amostrados quando ainda vinculados a árvores ou arbustos (*in vivo*), estudo das modificações que ocorrem com alimentos e bebidas durante períodos de estocagem ou no tempo de vida de prateleira, etc.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Soleimani, M., Bassi, A., Margaritis, A., Biotechnol. Adv. 2007, 25, 5705–96.
- 2. Fei, M.L., Tong, L., Wei, L., De Yang, L., *Ind. Crops Prod.* 2015, 69, 137–142.
- 3. Colina-Coca, C., González-Peña, D., Vega, E., de Ancos, B., et al., *Talanta* 2012, *103*, 137–144.
- 4. Mestres, M., Busto, O., Guasch, J., J. Chromatogr. A 2000, 881, 569–581.
- 5. Comes, J.E., Beelman, R.B., *J. Food Prot.* 2002, 476–483.
- 6. Zhong, Z., Li, G., Zhu, B., Luo, Z., et al., *Food Chem.* 2012, *131*, 1044–1050.
- Brasil, I. do, Araújo, Araújo, M.A.S., Molina, E.C., Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente, 2^a edição, LTC, 2014.
- 8. (EIA), E.I.A., World Energy Demand and Economic Outlook, Report:DOE/EIA-0484, 2013.
- 9. Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum, 4th ed., 2007.
- 10. Riedel, F., Krämer, M., Scheibenbogen, C., Rieger, C.H.L., *J. Allergy Clin. Immunol.* 1988, *82*, 527–534.
- 11. EPA, 2010.
- 12. ANP, n.d.
- 13. Off. J. Eur. Union n.d.
- 14. Suh, H.J., Cho, Y.H., Chung, M.S., Hee Kim, B., *J. Food Compos. Anal.* 2007, 20, 212–219.
- 15. US Congress, Congressional Hearing on Sulfites, 1985.
- 16. Vermeulen, C., Bailly, S., Collin, S., *Dev. Food Sci.* 2006, *43*, 245–248.
- 17. Campillo, N., Peñalver, R., López-García, I., Hernández-Córdoba, M., *J. Chromatogr. A* 2009, *1216*, 6735–6740.
- 18. García-Guzmán, J.J., Hernández-Artiga, M.P., Palacios-Ponce de León, L., Bellido-Milla, D., *Food Chem.* 2015, *18*2, 47–54.

- 19. Isique, W.D., A. B. Cardello, H.M., Faria, J.B., Food Sci. Technol. 1998, 18.
- 20. Masuda, M., Nishimura, K.-I.-C., J. Food Sci. 1982, 47, 101–105.
- 21. Ozbek, N., Baysal, a., Food Chem. 2015, 168, 460–463.
- 22. Ávila, B.M.F., Pereira, V.B., Gomes, A.O., Azevedo, D. a., *Fuel* 2014, *126*, 188–193.
- 23. Fattouh, B., *Energy Econ.* 2010, *3*2, 334–342.
- 24. Hua, R., Li, Y., Liu, W., Zheng, J., et al., *J. Chromatogr. A* 2003, *1019*, 101–109.
- 25. Girgis, M.J., Gates, B.C., Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2021–2058.
- 26. Panda, S.K., Schrader, W., al-Hajji, A., Andersson, J.T., *Energy & Fuels* 2007, *21*, 1071–1077.
- 27. Ochida, I.M., Hoi, K.C., J. Japan Pet. Inst. 2004, 47, 145–163.
- 28. Charrié-Duhaut, A., Schaeffer, C., Adam, P., Manuelli, P., et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003, *42*, 4646–4649.
- 29. Japes, A., Penassa, M., Andersson, J.T., *Energy & Fuels* 2009, 23, 2143–2148.
- 30. Andersson, J.T., Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992, 48, 1–15.
- 31. Mahé, L., Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., et al., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 534–544.
- 32. Capobiango, M., Mastello, R.B., Chin, S.-T., Oliveira, E.D.S., et al., *J. Chromatogr. A* 2015, *1388*, 227–235.
- 33. Smit, A., Cordero Otero, R.R., Lambrechts, M.G., Pretorius, I.S., et al., *J. Agric. Food Chem.* 2003, *51*, 4909–4915.
- 34. Benet, I., Guàrdia, M.D., Ibañez, C., Solà, J., et al., *LWT Food Sci. Technol.* 2015, *60*, 393–399.
- 35. Knoll, C., Du Toit, M., Schnell, S., Rauhut, D., et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, *89*, 1051–1060.
- 36. De Villiers, A., Alberts, P., Tredoux, A.G.J., Nieuwoudt, H.H., *Anal. Chim. Acta* 2012, 730, 2–23.

- 37. Da Silva, G.C., Da Silva, A. a S., Da Silva, L.S.N., Godoy, R.L.D.O., et al., *Food Chem.* 2015, *167*, 71–77.
- 38. Riu-Aumatell, M., Miró, P., Serra-Cayuela, a., Buxaderas, S., et al., *Food Res. Int.* 2014, *57*, 196–202.
- 39. García-Martín, S., Herrero, C., Peña, R.M., Barciela, J., *Food Chem.* 2010, *118*, 456–461.
- 40. Cardeal, Z.L., Marriott, P.J., Food Chem. 2009, 112, 747–755.
- 41. Souza-Silva, É.A., Pawliszyn, J., Anal. Chem. 2012, 84, 6933–6938.
- 42. Bojko, B., Wąsowicz, M., Pawliszyn, J., *J. Pharm. Anal.* 2014, *4*, 6–13.
- 43. Souza-Silva, É.A., Risticevic, S., Pawliszyn, J., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013, *43*, 24–36.
- 44. Mirnaghi, F.S., Goryński, K., Rodriguez-Lafuente, A., Boyaci, E., et al., *J. Chromatogr. A* 2013, *1316*, 37–43.
- 45. Souza-Silva, É.A., Lopez-Avila, V., Pawliszyn, J., *J. Chromatogr. A* 2013, *1313*, 139–146.
- 46. Souza-Silva, É. a., Pawliszyn, J., J. Agric. Food Chem. 2015, 63, 4464–4477.
- 47. Adahchour, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J., Brinkman, U.A.T., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2006, *25*, 438–454.
- 48. Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., et al., *J. Chromatogr. A* 2009, *1216*, 2905–2912.
- 49. Frysinger, G.S., Gaines, R.B., J. Sep. Sci. 2001, 24, 87–96.
- 50. Machado, M.E., Bregles, L.P., de Menezes, E.W., Caramão, E.B., et al., *J. Chromatogr. A* 2013, *1274*, 165–172.
- 51. Harvey, S.D., Jarman, K.H., Moran, J.J., Sorensen, C.M., et al., *Talanta* 2012, *99*, 262–269.
- 52. Landaud, S., Helinck, S., Bonnarme, P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 77, 1191–1205.
- 53. Vermeulen, C., Lejeune, I., Tran, T.T.H., Collin, S., *J. Agric. Food Chem.* 2006, *54*, 5061–5068.
- 54. Moreira, N., Mendes, F., Hogg, T., Vasconcelos, I., *Int. J. Food Microbiol.* 2005, *103*, 285–294.

- 55. Weldegergis, B.T., Villiers, A. De, McNeish, C., Seethapathy, S., et al., *Food Chem.* 2011, *129*, 188–199.
- 56. A., L.-D., D., T., M., P., Sci. Aliment. 1996, 16, 267–280.
- 57. Herraiz, T., Reglero, G., Martin-Alvarez, P.J., Herraiz, M., et al., *J. Sci. Food Agric.* 1991, *55*, 103–116.
- 58. Beloqui, A.A., Bertrand, A., Proc. 5th Symp. Int. d'Oenologie 1995, 593.
- 59. Tominaga, T., Murat, M.-L., Dubourdieu, D., *J. Agric. Food Chem.* 1998, *46*, 1044–1048.
- 60. Park, S.K., Boulton, R.B., Bartra, E., Noble, A.C., *Am. Soc. Enol. Vitic.* 1994, 341–344.
- 61. Nedjma, M., Maujean, a., J. Chromatogr. A 1995, 704, 495–502.
- 62. Mestres, M., Busto, O., Guasch, J., J. Chromatogr. A 1997, 773, 261–269.
- 63. Bojko, B., Reyes-Garcés, N., Bessonneau, V., Goryński, K., et al., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2014, *61*, 168–180.
- 64. Mestres, M., Sala, C., Martí, M.P., Busto, O., et al., *J. Chromatogr. A* 1999, 835, 137–144.
- 65. Mestres, M., Martí, M.P., Busto, O., Guasch, J., *J. Chromatogr. A* 1999, *849*, 293–297.
- 66. Chiralertpong, A., Acree, T.E., Barnard, J., Siebert, K.J., *Chemosens. Percept.* 2008, *1*, 147–152.
- 67. Campillo, N., Aguinaga, N., Viñas, P., López-García, I., et al., *J. Chromatogr. A* 2004, *1061*, 85–91.
- 68. Hyötyläinen, T., Riekkola, M.L., Anal. Chim. Acta 2008, 614, 27–37.
- 69. Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2010, 29, 617–628.
- 70. Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.-R., Aghaee, E., et al., *J. Chromatogr. A* 2006, *1116*, 1–9.
- 71. Cortada, C., Vidal, L., Canals, A., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 17–22.
- 72. Kawaguchi, M., Takatsu, A., Ito, R., Nakazawa, H., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013, *45*, 280–293.

- 73. Weldegergis, B.T., De Villiers, A., Crouch, A.M., *Food Chem.* 2011, *128*, 1100–1109.
- 74. Weldegergis, B.T., Tredoux, a G.J., Crouch, a, *J. Agric. Food Chem.* 2007, *55*, 8696–8702.
- 75. Tredoux, A., De Villiers, A., Májek, P., Lynen, F., et al., *J. Agric. Food Chem.* 2008, *56*, 4286–4296.
- 76. Sandra, P., Tienpont, B., Vercammen, J., Tredoux, A., et al., *J. Chromatogr. A* 2001, *928*, 117–126.
- 77. Bicchi, C., Iori, C., Rubiolo, P., Sandra, P., *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 449–459.
- 78. Pawliszyn, J., Solid Phase Microextraction Theory and Practice, Wiley-VCH: New York, 1997.
- 79. Sanja Risticevic, Heather Lord, Tadeusz Górecki, C.L.A.& J.P., *Nat. Protoc.* 2010, 122–139.
- 80. Arthur, C., Pawlyszin, J., Anal. Chem. 1990, 62, 2145–2148.
- 81. Tankiewicz, M., Morrison, C., Biziuk, M., *Talanta* 2013, *107*, 1–10.
- 82. Menezes, H.C., Paulo, B.P., Paiva, M.J.N., de Barcelos, S.M.R., et al., *Microchem. J.* 2015, *118*, 272–277.
- 83. Kataoka, H., Lord, H.L., Pawliszyn, J., J. Chromatogr. A 2000, 880, 35–62.
- 84. Beltran, J., Lopez, F.J., Hernandez, F., J Chromatogr.A 2000, 885, 389–404.
- 85. Ridgway, K., Lalljie, S.P.D., Smith, R.M., J. Chromatogr. A 2007, 1153, 36–53.
- 86. Augusto, F., Carasek, E., Silva, R.G.C., Rivellino, S.R., et al., *J. Chromatogr. A* 2010, *1217*, 2533–2542.
- 87. Bojko, B., Cudjoe, E., Gómez-Ríos, G. a., Gorynski, K., et al., *Anal. Chim. Acta* 2012, *750*, 132–151.
- 88. Vuckovic, D., Shirey, R., Chen, Y., Sidisky, L., et al., *Anal. Chim. Acta* 2009, *638*, 175–185.
- 89. Risticevic, S., DeEll, J.R., Pawliszyn, J., *J. Chromatogr. A* 2012, *1251*, 208–218.
- 90. Farajzadeh, M.A., Nouri, N., Khorram, P., *TrAC Trends Anal. Chem.* 2014, 55, 14–23.

- 91. Santos, F.J., Galceran, M.T., TrAC Trends Anal. Chem. 2002, 21, 672–685.
- 92. Nylén, U., Delgado, J.F., Järås, S., Boutonnet, M., *Fuel Process. Technol.* 2004, *86*, 223–234.
- 93. Beens, J., Tijssen, R., J. High Resolut. Chromatogr. 1997, 20, 131–137.
- 94. Yang, Y., Se Pu 2008, 26, 478–483.
- 95. Lee, S.M., Wylie, P.L., J. Agric. Food Chem. 1991, 39, 2192–2199.
- 96. Linkerhägner, M., Stan, H.J., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1994, *198*, 473–479.
- 97. Jiménez, J.J., Bernal, J.L., Atienza, J., Chromatographia 1996, 42, 130–134.
- 98. Ševĉík, J., Flame Ionization Detector, in: *Journal of Chromatography Library*, 1976, pp. 87–104.
- 99. Nishioka, M., *Energy & Fuels* 1988, *2*, 214–219.
- 100. Xiong, W., Bernesky, R., Bechard, R., Michaud, G., et al., *Sci. Total Environ.* 2014, *487*, 452–62.
- 101. Dijkmans, T., Djokic, M.R., Van Geem, K.M., Marin, G.B., Fuel 2014.
- 102. Górecki, T., Harynuk, J., Panić, O., J. Sep. Sci. 2004, 27, 359–379.
- 103. Von Mühlen, C., Caracterização Química de Compostos Nitrogenados do Petróleo Brasileiro e de Óleos Voláteis de Plantas Brasileiras usando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente, UFRGS, 2007.
- 104. Mühlen, C. Von, Zini, C.A., Caramão, E.B., Marriott, P.J., *Quim. Nova* 2007, 30, 682–687.
- 105. LECO, ChromaTOF Software Instruction Manual, 2007.
- 106. Mühlen, C. Von, Zini, C.A., Caramão, E.B., Marriott, P.J., *Quim. Nova* 2006, 29, 765–775.
- 107. Da Silva, J.M., Desenvolvimento e validação de método para determinação de agrotóxicos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector por captura de elétrons, 2009.
- 108. Machado, M.E., Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente, 2011.

- 109. Phillips, J.B., Beens, J., J. Chromatogr. A 1999, 856, 331–347.
- 110. Giddings, J.C., J. Chromatogr. A 1995, 703, 3–15.
- 111. Mondello, L., Tranchida, P.Q., Dugo, P., Dugo, G., *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27, 101–124.
- 112. Toraman, H.E., Dijkmans, T., Djokic, M.R., Van Geem, K.M., et al., *J. Chromatogr. A* 2014, *1359*, 237–246.
- 113. Amer, M.W., Mitrevski, B., Roy Jackson, W., Chaffee, A.L., et al., *Talanta* 2014, *120*, 55–63.
- 114. Ventura, G.T., Simoneit, B.R.T., Nelson, R.K., Reddy, C.M., *Org. Geochem.* 2012, *45*, 48–65.
- 115. Gorovenko, R., Krupčík, J., Špánik, I., Bočková, I., et al., *J. Chromatogr. A* 2014, *1330*, 51–60.
- 116. Antle, P., Zeigler, C., Robbat, A., J. Chromatogr. A 2014, 1361, 255–264.
- 117. Andersson, J.T., Fresenius' Zeitschrift Für Anal. Chemie 1987, 327, 38.
- 118. Mossner, S.G., Wise, S.A., Anal. Chem. 1999, 71, 58–69.
- 119. Mossner, S.G., Lopez, M.J., Alda, D., Sander, L.C., et al., *J. Chromatogr. A* 1999, *841*, 207–228.
- 120. Hegazi, A.H., Andersson, J.T., *Energy & Fuels* 2007, *21*, 3375–3384.
- 121. Rudzinski, W.E., Rai, V., Energy & Fuels 2005, 19, 1611–1618.
- 122. Heilmann, J., Heumann, K.G., Anal. Chem. 2008, 80, 1952–1961.
- 123. Schmid, B., Andersson, J.T., 1997, 69, 3476–3481.
- 124. Poole, C.F., Lenca, N., J. Chromatogr. A 2014, 1357, 87–109.
- 125. Wilkes, J.S., Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 965–967.
- 126. Lambertus, G.R., Crank, J. a., McGuigan, M.E., Kendler, S., et al., *J. Chromatogr. A* 2006, *1135*, 230–240.
- 127. Ragonese, C., Sciarrone, D., Tranchida, P.Q., Dugo, P., et al., *J. Chromatogr.* A 2012, *1255*, 130–144.
- 128. Seeley, J. V., Seeley, S.K., Libby, E.K., Breitbach, Z.S., et al., *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, *390*, 323–332.

- 129. Armstrong, D.W., Breitbach, Z.S., Anal. Bioanal. Chem. 2008, 390, 1605– 1617.
- 130. Ragonese, C., Tranchida, P.Q., Sciarrone, D., Mondello, L., *J. Chromatogr. A* 2009, *1216*, 8992–8997.
- 131. Delmonte, P., Fardin-Kia, A.R., Kramer, J.K.G., Mossoba, M.M., et al., *J. Chromatogr. A* 2012, *1233*, 137–146.
- 132. Ando, Y., Sasaki, T., JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 2011, 88, 743–748.
- 133. Cagliero, C., Bicchi, C., Cordero, C., Rubiolo, P., et al., *Food Chem.* 2012, *132*, 1071–1079.
- 134. Ragonese, C., Sciarrone, D., Tranchida, P.Q., Dugo, P., et al., 2011, 7947– 7954.
- 135. Murray, J. a, J. Chromatogr. A 2012, 1261, 58-68.
- 136. Weber, B.M., Harynuk, J.J., *J. Chromatogr. A* 2013, *1271*, 170–175.
- 137. Nosheen, A., Mitrevski, B., Bano, A., Marriott, P.J., *J. Chromatogr. A* 2013, *1312*, 118–123.
- 138. Gu, Q., David, F., Lynen, F., Vanormelingen, P., et al., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 3056–3063.
- 139. Purcaro, G., Quinto Tranchida, P., Conte, L., Obiedzińska, A., et al., *J. Sep. Sci.* 2011, *34*, 2411–2417.
- 140. Purcaro, G., Tranchida, P.Q., Ragonese, C., Conte, L., et al., *Anal. Chem.* 2010, *8*2, 8583–8590.
- 141. Weatherly, C. a., Woods, R.M., Armstrong, D.W., *J. Agric. Food Chem.* 2014, 62, 1832–1838.
- 142. Zapadlo, M., Krupčík, J., Májek, P., Armstrong, D.W., et al., *J. Chromatogr. A* 2010, *1217*, 5859–5867.
- 143. Dutriez, T., Borras, J., Courtiade, M., Thiébaut, D., et al., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 3190–3199.
- 144. Krupčík, J., Gorovenko, R., Špánik, I., Bočková, I., et al., *J. Chromatogr. A* 2013, *1301*, 225–236.
- 145. SUPELCO, n.d.
- 146. Schure, M.R., J. Chromatogr. A 2011, 1218, 293–302.
- 147. USP, Physical Tests / Chromatography, in: *United States Pharmacopeia*, 2010, pp. 1–7.
- 148. IUPAC, Nomenclature for Chromatography, in: *IUPAC Gold Book*, 1993, p. 844.
- 149. Jönsson, J.Å., LCGC North Am. 2002, 920.
- 150. Cserháti, T., Valkó, K., Chromatographic Determination of Molecular Interactions, CRC Press, 1993.
- 151. Watson, N.E., Davis, J.M., Synovec, R.E., Anal. Chem. 2007, 79, 7924–7927.
- 152. Omais, B., Courtiade, M., Charon, N., Thiébaut, D., et al., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 3233–3240.
- 153. Nowik, W., Héron, S., Bonose, M., Nowik, M., et al., *Anal. Chem.* 2013, *85*, 9449–9458.
- 154. Liu, Z., Patterson Jr, D., Anal. Chem. 1995, 67, 3840–3845.
- 155. Kovátz, E., Helv. Chim. Acta 1958, 41, 1915–1932.
- 156. Van den Dool, H., Kratz, P.D., J. Chromatogr. 1963, 11, 463–471.
- 157. Lee, M.L., White, C.M., Vassilaros, D.L., Novotny, M., *Anal. Chem.* 1979, *51*, 768–773.
- 158. Aquino, F.W.B., Boso, L.M., Cardoso, D.R., Franco, D.W., *Food Chem.* 2008, *108*, 784–793.
- 159. Von Mühlen, C., Zini, C.A., Caramão, E.B., Marriott, P.J., *J. Chromatogr. A* 2008, *1200*, 34–42.
- 160. Gamero, A., Wesselink, W., de Jong, C., J. Chromatogr. A 2013, 1272, 1–7.
- 161. SUPELCO, n.d.
- 162. Fang, Y., Qian, M.C., J. Chromatogr. A 2005, 1080, 177–185.
- 163. Jofré, V.P., Assof, M. V, Fanzone, M.L., Goicoechea, H.C., et al., *Anal. Chim. Acta* 2010, *6*83, 126–35.
- 164. Machado, M.E., Caramão, E.B., Zini, C.A., *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 3200–3207.
- 165. Machado, M.E., Fontanive, F.C., de Oliveira, J.V., Caramão, E.B., et al., *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, *401*, 2433–2444.

- 166. Wang, F.C.-Y., Robbins, W.K., Di Sanzo, F.P., McElroy, F.C., *J. Chromatogr. Sci.* 2003, *41*, 519–523.
- 167. Jabalpurwala, F., Gurbuz, O., Rouseff, R., Food Chem. 2010, 120, 296–303.
- 168. Demyttenaere, J.C.R., Vanoverschelde, J., De Kimpe, N., *J. Chromatogr. A* 2004, *1027*, 137–146.
- 169. Page, B.D., Lacroix, G., J. Chromatogr. A 2000, 873, 79-94.
- 170. Siebert, T.E., Solomon, M.R., Pollnitz, A.P., Jeffery, D.W., *J. Agric. Food Chem.* 2010, *58*, 9454–9462.
- 171. Pizarro, C., Sáenz-González, C., Pérez-del-Notario, N., González-Sáiz, J.M., *J. Chromatogr. A* 2012, *1229*, 63–71.
- 172. López, R., Lapeña, A.C., Cacho, J., Ferreira, V., *J. Chromatogr. A* 2007, *1143*, 8–15.
- 173. Garaguso, I., Nardini, M., Food Chem. 2015, 179, 336–342.
- 174. De Souza, M.D.C.A., Vásquez, P., Del Mastro, N.L., Acree, T.E., et al., *J. Agric. Food Chem.* 2006, *54*, 485–488.
- 175. Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Aragón-Piña, A., Tran, T.C., et al., *J. Chromatogr. A* 2008, *1201*, 161–168.
- 176. Harynuk, J.J., Rossé, A.D., McGarvey, G.B., *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, *401*, 2415–2422.
- 177. Muller, H., Adam, F.M., Panda, S.K., Al-Jawad, H.H., et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2012, *23*, 806–815.
- 178. Haken, J.K., Adv. Chromatogr. 1976, 14, 367–407.
- 179. McReynolds, W.O., J. Chromatogr. Sci. 1970, 8, 685–691.
- 180. Grob, K., Grob, G., Jr., G.K., Chromatographia 1977, 10, 181–187.
- 181. Yin, C., Zhu, G., Xia, D., Fuel Process. Technol. 2002, 79, 135–140.
- 182. Anabtawi, J. a., Alam, K., Ali, M. a., Ali, S. a., et al., Fuel 1995, 74, 1254–1260.
- 183. Moustafa, N.E., Andersson, J.T., *J. High Resolut. Chromatogr.* 1994, *17*, 255–258.
- 184. Moustafa, N.E., Andersson, J.T., Fuel Process. Technol. 2011, 92, 547–555.

- 185. Adahchour, M., Beens, J., Brinkman, U. a T., *J. Chromatogr. A* 2008, *1186*, 67–108.
- 186. Valla, J. a., Mouriki, E., Lappas, a. a., Vasalos, I. a., *Catal. Today* 2007, *127*, 92–98.
- 187. Tailleur, R.G., Catal. Today 2014, 220-222, 133-152.
- 188. Aydın, E., Celebi, A.D., Sildir, H., Arkun, Y., et al., *Comput. Chem. Eng.* 2015, 82, 44–54.
- 189. Nolte, T., Posch, T.N., Huhn, C., Andersson, J.T., *Energy & Fuels* 2013, 27, 97–107.
- 190. Kirimura, K., Furuya, T., Sato, R., Ishii, Y., et al., *Appl. Environ. Midrobiology* 2002, *68*, 3867–3872.
- 191. Lin, C.C., Wasta, Z., Mjøs, S. a., J. Chromatogr. A 2014, 1350, 83–91.
- 192. Allwood, J.W., Erban, A., de Koning, S., Dunn, W.B., et al., *Metabolomics* 2009, *5*, 479–496.
- 193. Nonato, E. a, Carazza, F., Silva, F.C., Carvalho, C.R., et al., *J. Agric. Food Chem.* 2001, *49*, 3533–3539.
- 194. Vidal, E.E., De Billerbeck, G.M., Simões, D.A., Schuler, A., et al., *Food Chem.* 2013, *138*, 701–708.
- 195. Cardeal, Z.L., de Souza, P.P., Silva, M.D.R.G. Da, Marriott, P.J., *Talanta* 2008, 74, 793–799.
- 196. Riachi, L.G., Santos, a., Moreira, R.F. a, De Maria, C. a B., *Food Chem.* 2014, *149*, 159–169.
- 197. Netto, C.C., Moreira, R.F. a., De Maria, C. a. B., *Food Sci. Technol. Int.* 2003, *9*, 359–364.
- 198. Cardoso, D.R., Bettin, S.M., Reche, R. V., Lima-Neto, B.S., et al., *J. Food Compos. Anal.* 2003, *16*, 563–573.
- 199. Mosedale, J.R., Puech, J.L., Trends Food Sci. Technol. 1998, 9, 95–101.

8. APÊNDICES

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE A

As figuras a seguir mostram as estruturas moleculares das fases estacionárias das colunas de líquido iônico empregadas, segundo o fabricante [145]. A coluna IL-60 é uma versão de fase estacionária mais inerte que a coluna IL-59 [161].



Figura A1 – Estrutura molecular da fase estacionária das colunas capilares IL-59 e IL 60



Figura A2 - Estrutura molecular da fase estacionária da coluna capilar IL-61

A **Figura A3** a seguir mostra um cromatograma obtido por cromatografia gasosa monodimensional da amostra de diesel DI, empregando a coluna DB-5 com os 150 picos de maior área integrados.



Figura A3 – Cromatograma obtido por cromatografia gasosa monodimensional e detector espectrométrico de massas que indica os compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI em coluna DB-5MS, listados na Tabela B1. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1. Os números indicam os 150 picos cromatográficos que apresentaram maior área

Nas figuras a seguir são exibidos os diagramas de cores das amostras de diesel DI e nafta N1, utilizando-se diferentes jogos de colunas.



Figura A4 – Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de colunas DB-5MS/DB-17. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3







Figura A6 – Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de colunas DB-5MS/IL-59. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3



Figura A7 – Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo de colunas DB-5MS/IL-59. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3



Figura A8 – Diagrama de cores da amostra de diesel DI, empregando-se o jogo de colunas DB-17/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3



Figura A9 – Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo de colunas DB-17/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3







Figura A11 – Diagrama de cores da amostra de nafta N1, empregando-se com o jogo de colunas IL-59/DB-5MS. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3

8.2. APÊNDICE B

As tabelas a seguir mostram a identificação tentativa por comparação de espectro dos compostos, os valores calculados para resolução e fator de separação para a amostra diesel DI, empregando-se diferentes colunas. O procedimento de preparo da amostra, bem como as condições cromatográficas empregadas constam no item 3.2.1. Os cálculos foram feitos para os 150 picos de maior área cromatográfica para cada fase estacionária, segundo a Farmacopéia dos Estados Unidos, descritos na seção 2.6.

Tabela B1 - Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação doscompostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografiagasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-sea coluna DB-5MS

Diac	Composto	Tempo de	Posolução	Fator de
FICO	Composio	retenção	Resolução	separação
1	C3-Benzeno	10,371	3,031	
2	Undecano	10,676	3,031	4,579
3	C3-Benzeno	11,639	7,739	4,155
4	Undecano	15,343	29,013	3,923
5	2-metilpropenil benzeno	17,094	15,434	1,352
6	4-metiletil-1-metil benzeno	17,733	5,538	1,095
7	Naftaleno	19,202	12,590	1,199
8	N. I.	19,741	3,759	1,061
9	2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-indeno	19,927	1,054	1,020
10	Dodecaneo	20,16	1,530	1,024
11	2,6-dimetil undecano	20,81	5,700	1,066
12	2,3-dihidro-4-metil-1H-Indeno	21,677	5,714	1,083
13	N. I.	21,855	1,170	1,016
14	2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-Indeno	22,374	4,170	1,045
15	N. I.	23,153	6,245	1,065
16	C2-octano	23,586	3,764	1,034
17	2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-Indeno	23,857	1,872	1,020
18	C1-naftaleno	24,451	3,518	1,044
19	N. I.	24,642	0,085	1,014
20	Tridecano	24,877	0,106	1,016
21	C1-naftaleno	25,198	2,425	1,022
22	N. I.	25,653	3,639	1,031
				140

23	N. I.	26,379	5,418	1,047
24	Undecil-ciclohexano	26,663	1,804	1,018
25	1-metil-3-hexil-benzeno	27,233	3,202	1,035
26	4-metil tridecano	27,487	1,623	1,015
27	N. I.	27,718	1,762	1.013
28	Octadecano	28.023	2.232	1.018
29	C3-dodecano	28,308	2,194	1,016
30	C2-naftaleno	28,913	4 396	1 034
31	1-Hentadeceno	29,006	0.517	1,005
32	N I	29,000	2 144	1 021
33	C2-naftaleno	30 079	2,144 147	1,021
34	C2-naftaleno	30,216	0.844	1,000
35	C2-naftaleno	30,210	0,044 1 537	1 033
36	C2-naftaleno	31,000	0.80	1,000
27		31,000	0,09	1,000
31 20		31,200	0.209	1,012
20 20	IN. I. C2 pottolopo	31,330	0,390	1,005
29	U2-IIdildieIIU	31,310	0,015	1,000
40		04 700	4 000	4 0 4 0
40	Indeno	31,730	1,038	1,010
41	Hexadecano	31,826	0,545	1,004
42		32,009	1,036	1,009
40	1,1-[3-(3-ciclopentilpropil)-1,5-	00 407	0.404	4 0 0 7
43	pentanodiil]bis benzeno	32,167	0,431	1,007
44	Heneicosano	32,35	0,54	1,008
45	10-metil heneicosano	32,758	3,005	1,019
46	C4-naftaleno	32,983	1,628	1,010
47	1-Pentadecanol	33,278	1,669	1,013
48	N. I.	33,475	0,697	1,009
49	Heptadecano	33,656	0,706	1,008
50	C3-naftaleno	33,874	0,758	1,009
51	3-(2-Metil-propenil)-1H-indeno	34,118	0,884	1,010
52	C3-naftaleno	34,361	1,508	1,010
53	C3-naftaleno	34,567	1,217	1,009
54	C3-naftaleno	34,761	1,343	1,008
55	N. I.	34,999	1,235	1,010
56	C3-naftaleno	35,408	2,084	1,017
57	C3-naftaleno	35,515	0,627	1,004
58	n-Pentadecilciclohexano	35,592	0,237	1,003
59	C4-pentadecano	35,817	0,593	1,009
60	C1-pentadecano	35,946	0,53	1,005
61	N. I.	36,164	1,281	1,009
62	Tetradecano	36,258	0.661	1.004
63	8-hexyl pentadecano	36,445	1,431	1.007
64	C1-1.1'-bifenil	37.276	5.095	1.032
65	N. I.	37,518	1.039	1.009
66	Heptadecano	37,692	0.827	1,006
67	N I	39 367	6 616	1 061
68	C4-pentadecano	39 549	0,666	1 006
00		00,0 r0	0,000	1,000

69	Decil-ciclohexano	39,712	0,942	1,006
70	C4-hexadecano	39,858	1,045	1,005
71	Heneicosano	40,074	1,760	1,007
72	N. I.	40,345	1,683	1,009
	(4,5,5-trimetil-1,3-ciclopentadien-1-il)-			
73	benzeno	40,908	3,362	1,019
74	Heptadecano	41,535	4,247	1,021
75	C4-pentadecane	41,755	1,300	1,007
76	. N. I.	41,982	0,794	1,007
77	2,2'-Dimetilbifenil	42,559	1,985	1,018
78	C1-heptadecane	43,061	2,520	1,016
79	Pentatriacontano	43,363	1,571	1,009
80	N. I.	43,584	1,394	1,007
81	8-hexil-pentadecane	43,773	1,374	1,006
82	C1-heptadecane	44,049	2,282	1.008
83	Antraceno	44,270	1.658	1.007
84	Heneicosano	45.173	5.675	1.027
85	1-metil-2-pentil-Ciclohexano	45.283	0.368	1.003
86	C4-hexadecano	45,485	0.640	1.006
87	N. I.	45.592	0.535	1.003
88	N. I.	45,749	0.836	1.004
89	N. I.	45,859	0.552	1.003
90	1.2.3.4-tetrahidro-4-metil-4-fenantrenol	46.092	1.067	1.007
91	N. I.	46.35	0.596	1.007
92	N. I.	46.571	0.496	1.006
93	N. I.	46.742	0.550	1.005
94	N. I.	46,897	0.591	1.004
95	N. I.	47,124	1,605	1,006
96	N. I.	47,307	1,206	1,005
97	C1-octadecano	47,584	1.920	1.008
98	N. I.	47,908	2.374	1.009
99	N. I.	48.337	2.733	1.011
100	N. I.	48,641	1.737	1.008
101	C1-fenantreno	49,176	2.985	1.014
102	C1-fenantreno	49,335	0.914	1.004
103	5-(1-metilpropil)-nonano	49,948	2.359	1.016
104	N. I.	50.485	2.113	1.014
105	Octacosano	50.688	1.368	1.005
106	Heptadecilciclohexano	50,808	0.791	1.003
107	N. I.	50,947	0.966	1.003
108	N. I.	51.322	2,560	1.009
109	N. I.	51,735	2.256	1.010
110	Heneicosano	51.947	1.174	1.005
111	N. I.	52,115	0.929	1.004
112	cis-1-(ciclohexilmetil)-2-metil-ciclohexano	52.273	0.762	1.004
113	C2-fenantreno	52.385	0.541	1.003
114	C2-fenantreno	52.523	0.663	1.003
115	N. I.	52.734	1.081	1.005
		,	.,	.,

116	C2-fenantreno	52,991	1,225	1,006
117	C2-fenantreno	53,179	0,732	1,004
118	C2-fenantreno	53,357	0,778	1,004
119	N. I.	53,509	0,806	1,004
120	N. I.	53,714	1,266	1,005
121	Tetracosano	53,877	1,285	1,004
122	N. I.	54,018	1,197	1,003
123	N. I.	54,142	0,987	1,003
124	C4-hexadecano	54,286	0,814	1,003
125	Heneicosano	55,103	4,399	1,019
126	1-Heneicosanol	55,345	1,676	1,005
127	N. I.	55,512	1,183	1,004
128	Pentatriacontano	56,001	2,892	1,011
129	N. I.	56,242	1,073	1,005
130	N. I.	56,449	0,929	1,005
131	N. I.	56,788	1,696	1,007
132	N. I.	56,955	0,91	1,004
133	N. I.	57,209	1,518	1,005
134	N. I.	57,329	0,769	1,003
135	Heneicosano	58,121	5,641	1,017
136	N. I.	59,141	4,982	1,021
137	N. I.	59,402	1,326	1,005
138	Nonacosano	59,879	4,155	1,010
139	N. I.	60,175	2,237	1,006
140	Heneicosano	61,006	5,299	1,017
141	N. I.	61,388	1,696	1,008
142	N. I.	62,05	2,393	1,013
143	Tetracosano	63,778	8,627	1,033
144	Tetracosano	66,442	18,108	1,050
145	Hexacosane	69,001	18,658	1,046
146	Tetracosano	71,468	18,750	1,042
147	Tetratetracontano	73,854	17,971	1,039
148	Tetratetracontano	76,147	17,368	1,036
149	Tetracontano	78,373	17,275	1,034
150	Tetracontano	80,529	17,314	1,032

 t_R : tempo de retenação. Rs: resolução; α : fator de separação.N.I.: composto não identificado. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1

Tabela B2 - Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação doscompostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografiagasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se

аc	oluna	IL-59
----	-------	-------

Pico	Composto	Tempo de retenção	Resolução	Fator de separação
1	Undecane	6,222	6,252	
2	Benzene, 1,2-dimethyl-	7,035	6,252	3,813
3	Tetradecane	9,186	17,094	3,645
4	2-Decene, 5-methyl-, (Z)-	9,448	1,955	1,088
5	Octane, 2-chloro-	10,171	5,168	1,224
6	Dodecane, 2-methyl-	11,304	8,095	1,287
7	Octane, 3,6-dimethyl-	11,395	0,601	1,018
8	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	11,675	1,772	1,054
9	Tetradecane	12,670	6,943	1,182
10	Cyclododecane	13,775	9,68	1,171
11	Limonen-6-ol, pivalate	14,332	4,583	1,074
12	Tridecane, 4-methyl-	14,709	2,852	1,047
13	Heptadecane	14,895	1,423	1,022
14	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	15,218	2,082	1,037
15	Cyclopentane, decyl-	15,424	1,342	1,023
16	Cyclohexane, octyl-	15,592	1,202	1,018
17	N. I.	16,192	3,109	1,064
18	Tetradecane	16,318	0,681	1,013
19	N. I.	16,471	0,972	1,015
20	1-Decanol, 2-hexyl-	16,723	1,515	1,025
21	Benzene, methyl(1-methylethyl)-	16,865	1,001	1,014
22	Cyclohexane, 1-methyl-2-pentyl-	17,225	2,456	1,034
23	1-Hexadecene	17,471	1,776	1,022
24	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	17,594	0,953	1,011
25	N. I.	17,859	1,411	1,023
26	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	18,19	1,733	1,028
27	Tetradecane, 4-methyl-	18,332	0,956	1,012
28	Heptadecane	18,524	1,129	1,016
29	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	18,805	0,524	1,023
30	Tetradecane, 3-methyl-	18,889	0,157	1,007
31	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	19,035	0,850	1,012
32	Cyclopentane, decyl-	19,232	1,272	1,015
33	Cyclohexane, octyl-	19,446	1,388	1,016
34	N. I.	19,609	1,082	1,012
35	Pentadecane	19,942	2,232	1,025
	Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-2-methyl-,			
36	cis-	20,982	7,237	1,076
37	7-Heptadecene, 1-chloro-	21,104	0,834	1,008
38	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	21,377	1,544	1,018

39	Benzene, 1,4-dihexadecyl-	21,612	1,216	1,015
40	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	21,942	1,915	1,021
41	Heptadecane	22,048	0,666	1,007
42	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	22,413	2,464	1,023
43	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	22,595	1,230	1,011
44	Z-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol formate	22,686	0,449	1,006
45	Cyclopentane, decyl-	22,929	1,212	1,015
46	n-Nonylcyclohexane	23,182	1,646	1,015
47	Heneicosane	23,432	1,622	1,015
48	Benzene, 1-methyl-3-hexyl-	24,023	3,532	1,034
49	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	24,159	0,776	1,008
50	Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	24,26	0,54	1,006
51	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	24,575	1,564	1,017
52	Benzene, (2,2-dimethyl-1-methylenepropyl)-	24,799	0,917	1,012
53	Octadecane, 5-methyl-	24,999	0,915	1,011
54	Formic acid, benzoyl-, (8'-phenylmenthyl) ester	25,158	0,769	1,008
55	Pentadecane, 8-hexyl-	25,258		1,005
56	Hexadecane, 2-methyl-	25,43		1,009
57	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl-	25,799	2,102	1,019
58	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	26,338	3,068	1,028
59	Cyclopentane, decyl-	26,475	0,46	1,007
60	Heneicosane	26,778	1,105	1,015
61	N. I.	27,18	2,712	1,02
62	Tetradecane, 1-chloro-	27,633	1,847	1,022
63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethyl-	27,713	0,286	1,004
64	10-Methylnonadecane	27,958	1,084	1,011
65	Pentadecane, 4-methyl-	28,504	2,745	1,025
66	Pentadecane, 8-hexyl-	28,69	1,143	1,008
67	Heptadecane, 3-methyl-	29,017	1,773	1,015
68	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	29,696	3,14	1,03
69	Heneicosane	29,954	1,258	1,011
70	Cyclohexane, undecyl-	30,144	1,035	1,008
71	Hexadecane, 1,16-dichloro-	31,091	3,704	1,04
72	Benzene, (2-decyldodecyl)-	31,319	0,911	1,009
73	Hexadecane, 2-methyl-	31,558	0,354	1,01
74	Docosane	31,759	0,294	1,008
75	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	31,926	0,861	1,007
76	Heneicosane	32,074	0,674	1,006
77	Heneicosane	32,964	4,234	1,034
78	N. I.	33,165	1,055	1,008
79	N. I.	33,359	1,075	1,007
80	1-Eicosanol	33,972	2,83	1,023
81	Tetracontane, 3,5,24-trimethyl-	34,099	0,558	1,005
82	Naphthalene, 2-methyl-	34,582	2,814	1,017
83	Naphthalene, 1-methyl-	34,926	2,216	1,012
84	Heneicosane	35,833	5,519	1,032
85	Cyclopentane, decyl-	36,055	1,363	1,007
86	Cyclohexane, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	36,441	2,619	1,013

87	Dotriacontane	37,053	3,530	1,020
88	Naphthalene, 2-ethyl-	37,333	1,612	1,009
89	1-Hexen-4-ol, 3-methyl-5-phenyl-	37,508	0,883	1,006
90	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	37,811	1,478	1,010
91	Heneicosane	38,574	4,313	1,024
92	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	38,948	1,764	1,012
93	N. I.	39,115	0,795	1,005
94	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	39,214	0,516	1,003
95	Cyclohexane, eicosyl-	39,317	0,449	1,003
96	Naphthalene, 2-ethyl-	39,517	0,932	1,006
	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-			
97	cyclopentylpropyl)-	39,758	1,411	1,007
98	Hexyl 2-(1-naphthyl)acetate	40,108	2,170	1,010
99	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	40,48	2,385	1,011
100	N. I.	40,813	2,295	1,010
101	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	40,991	1,078	1,005
102	Heneicosane	41,189	0,952	1,006
103	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	41,384	1,026	1,006
104	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	41,634	1,373	1,007
105	Benzene, 1,3-didecyl-	41,8	0,605	1,005
106	n-Pentadecylcyclohexane	42,053	0,861	1,007
107	[1,1'-Biphenyl]-4-methanol	42,517	1,983	1,013
108	Hexadecane, 2-methyl-	42,655	0,637	1,004
109	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	42,985	1,784	1,009
110	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	43,103	0,649	1,003
111	Anthracene, 1,2,3,4,5,6-hexahydro-	43,490	2,390	1,010
112	Heneicosane	43,682	1,229	1,005
113	1-Hentetracontanol	44,281	3,902	1,016
114	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	44,706	3,046	1,011
115	C3-Naphthalene	44,887	1,082	1,005
116	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	45,076	0,963	1,005
117	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	45,904	4,104	1,021
118	Tetratetracontane	46,052	0,822	1,004
119	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	46,389	2,007	1,008
	Benzene, [3-(2-cyclohexylethyl)-6-			
120	cyclopentylhexyl]-	46,780	2,325	1,010
121	Cyclobutanol, 1-(1-naphthalenyl)-	47,033	1,656	1,006
122	Hexacontane	47,358	1,525	1,008
123	Tetratetracontane	48,335	4,278	1,024
124	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	49,377	5,911	1,025
125	Tridecane, 6-cyclohexyl-	49,578	0,82	1,005
126	15-Isobutyl-(13alphah)-isocopalane	49,758	0,657	1,004
127	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	49,917	0,783	1,004
128	Hexacosane	50,525	3,812	1,014
129	15-Isobutyi-(13alphah)-isocopalane	50,687	0,972	1,004
130	Dotriacontane	52,625	11,937	1,044
131		52,892	2,040	1,006
132	Benzene, 2,4-dimethyl-1-(phenylmethyl)-	54,141	8,265	1,027

Fernando Cappelli Fontanive – Tese de Doutorado

133	Tetracontane	54,645	3,015	1,011
134	Tetracosane	56,576	13,653	1,040
135	Tetrapentacontane	58,45	14,585	1,037
136	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	60,049	13,634	1,031
137	Tetratetracontane	60,261	1,271	1,004
138	Anthracene	60,342	0,182	1,001
139	Tetrapentacontane	61,994	4,232	1,031
140	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	63,374	13,066	1,025
141	N. I.	63,618	1,701	1,004
142	N. I.	63,872	1,421	1,004
143	Anthracene, 9-methyl-	64,245	1,865	1,006
144	N. I.	66,553	13,789	1,04
145	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	67,293	3,544	1,012
146	N. I.	67,47	0,765	1,003
147	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	67,742	1,794	1,004
148	N. I.	69,594	13,671	1,030
149	N. I.	72,510	25,308	1,046
150	Phenanthrene, 2.3.5-trimethyl-	72.981	3.750	1.007

t_R: tempo de retenação. Rs: resolução; α: fator de separação.N.I.: composto não identificado. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1

Tabela B3 - Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação dos

compostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografia

gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se

a coluna IL-60

Pico	Composto	Tempo de retenção	Resolução	Fator de separação
1	Undecane	5,993		
2	Benzene, 1,2-dimethyl-	6,813	7,096	
3	Tridecane	8,898	17,449	3,545
4	2-Decene, 5-methyl-, (Z)-	9,159	2,288	1,09
5	Dodecane, 2-methyl-	10,983	13,18	1,576
6	Octane, 2,3,7-trimethyl-	11,076	0,591	1,018
7	1-Octanol, 2-butyl-	11,317	0,849	1,047
8	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	11,375	0,169	1,011
9	Tridecane	12,332	4,756	1,178
10	Tridecane, 6-methyl-	12,839	3,266	1,08
11	3-Tetradecene, (Z)-	13,438	3,73	1,088
12	Octadecane, 6-methyl-	13,982	3,735	1,073
13	Tridecane, 4-methyl-	14,35	2,392	1,046
14	Tridecane, 2-methyl-	14,538	1,292	1,022
15	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	14,855	2,083	1,037
16	Cyclohexane, hexyl-	15,204	2,4	1,039
17	Heptadecane	15,951	5,411	1,081
				147

18	N. I.	16,223	1,598	1,027
19	Dodecane, 1-chloro-	16,498	1,346	1,027
20	1-Tetradecene	17,104	3,514	1,058
21	7-Heptadecene, 1-chloro-	17,225	0,906	1,011
22	Bicvclo[4.1.0]heptane. 3-methyl-7-pentyl-	17,408	0.38	1.016
23	Heptadecane, 2.6.10.14-tetramethyl-	17.514	0.204	1.009
24	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	17.81	1.56	1.026
25	Hexadecane, 4-methyl-	17.947	0.818	1.012
26	Heptadecane	18.142	1,194	1.016
27	Tetradecane, 3-methyl-	18,497	1,904	1,029
28	Benzene, tert-butyl-	18.648	0.81	1.012
29	Cyclopentane, pentyl-	18.831	1.081	1.014
30	Cyclohexane, octyl-	19 029	1 207	1 015
31	Heptadecane	19.55	3,376	1 04
32	Cyclohexane 1 1' 1"-(1-ethanyl-2-ylidene)tris-	20 533	5 883	1 072
33	3-Tetradecene (7)-	20,000	1 078	1 012
34	Ficosane	20,707	1 421	1,012
35	1-lodo-2-methylnonane	21 212	1,056	1,016
36	Tetradecane 4 11-dimethyl-	21,212	0.008	1,016
37	Benzene (1-methyl-1-hutenyl)-	21,400	0,000	1,010
38	Tridecane 2-methyl-	21,002	0,002	1,000
39	Benzoic acid 2 5-bis/trimethylsiloxy)-	22,047	2 198	1,007
00	trimethylsilyl ester	22,010	2,100	1,024
40	N I	22 201	1 074	1 011
40 Δ1	Cyclopentane decyl-	22,201	1 768	1,011
42	n-Nonvlovclobexane	22,434	1,700	1,010
42	Hexadecane	22,740	1 594	1,010
43 44	Dodecane 1-chloro-	23,013	4 427	1,010
45	Pentadecane 2.6.10-trimethyl-	20,100	2 282	1,012
46	1-lodo-2-methylundecane	24,147	0.538	1,020
40 Δ7	1-lodo-2-methylnonane	24,562	1.03	1,000
77 / 8	Hevadecane A-methyl-	24,302	0 713	1,014
40 40	Ficosane	25,017	0,476	1,014
50	Hevadecane 3-methyl-	25,363	1 816	1 019
51	Dodecane, 2710-trimethyl-	25,000	2 624	1,013
52	Hentadecane	26,310	1 901	1,020
52	Benzene (3-ethenyl-5 5-dimethylberyl)-	20,341	2 81/	1,021
57	N I	27,242	0 279	1,044
55	Ficosane	27,500	0,273	1,004
56	Hentadecane A-methyl-	28 0/2	1 993	1 023
57	Ficosano	20,042	0.841	1,023
50	Hontadocano 3-mothyl-	20,23	1 554	1,000
50	Hevadecane, 2.6.10.14-tetramethyl-	20,372	2 604	1.013
60 60	Hoptadocano	29,239	2,004	1,03
61	Cycloboxano, pontyl-	29,494	0.528	1,011
62	Nonadocano	23,000	0,520	1,007
62 62	Havana 2-nhanul-2-nranul	30,342 30 657		1,037
67 67	Octadecane 1-chloro-	30,007	0.819	
04		30,04	0,010	1,007

65	Octadecane, 2-methyl-	31,272	1,833	1,017
66	Benzene, nonyl-	31,358	0,108	1,003
67	Octadecane	31,602	0,309	1,01
68	N. I.	32,132	3,082	1,021
69	Eicosane	32,492	2,232	1,014
70	Cyclohexane, octyl-	32,854	1,957	1,014
71	1-Octadecanethiol	33,485	2,749	1,023
72	2-Undecene, 6-methyl-, (Z)-	33,625	0,313	1,005
73	Benzene, (1-cyclohexylethyl)-	33,927	0,757	1,011
74	Naphthalene, 1-methyl-	34,141	1,122	1,008
75	Naphthalene, 2-methyl-	34,483	2,069	1,012
76	Benzene, decyl-	34,657	0,952	1,006
77	Eicosane	35,34	3,008	1,024
78	Cyclopentane, decyl-	35,525	0,592	1,006
79	n-Tridecylcyclohexane	35,9	1,289	1,013
80	1-Decanol, 2-hexyl-	36,276	1,875	1,013
81	Nonadecane	36,573	1,577	1,01
82	N. I.	36,719	0,971	1,005
83	Naphthalene, 2-ethyl-	36,879	1,194	1,005
84	Eicosane	38,056	5,5	1,038
85	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	38,46	1,31	1,013
86	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	38,51	0,1	1,002
87	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	38,639	0,305	1,004
88	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	38,743	0,575	1,003
89	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	39,032	1,74	1,009
90	N. I.	39,644	3,492	1,019
91	Eicosane	40,653	4,257	1,03
92	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	40,896	0,862	1,007
93	1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyl-3,5-	41,13	1,152	1,007
	bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane			
94	Hexane, 2-phenyl-3-propyl-	41,283	1,049	1,004
95	Cyclohexane, undecyl-	41,514	1,31	1,007
96	1-Hexanol, 2-ethyl-2-propyl-	42,175	2,937	1,019
97	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	42,493	1,437	1,009
98	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	42,607	0,586	1,003
99	Tetracosane	43,13	1,786	1,014
100	Dodecane, 1,1'-oxybis-	43,769	2,149	1,017
101	Methyl 6-methyl heptanoate	44,117	1,139	1,009
102	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	44,201	0,293	1,002
103	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	44,379	0,994	1,005
104	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	44,578	1,131	1,005
105	Tetracosane	45,509	3,35	1,024
106	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	45,866	1,315	1,009
107	Benzene, (2-methyloctyl)-	46,288	1,938	1,011
108	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	46,527	1,068	1,006
109	Dodecane, 1,1'-oxybis-	46,816	1,081	1,007
110	Tetracosane	47,774	2,718	1,023
111	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	48,859	3,942	1,026

112	Isopropylbiphenyl	49,023	0,720	1,004
113	Anthracene, 9-dodecyltetradecahydro-	49,117	0,182	1,002
114	Benzene, 1-methyl-3-[(4-methylphenyl)methyl]-	49,233	0,158	1,003
115	N. I.	49,43	0,458	1,005
116	Tetracosane	49,966	2,252	1,012
117	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	50,374	1,482	1,009
118	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-, (E)-	50,667	1,333	1,007
119	9H-Fluorene, 2-methyl-	51,091	2,458	1,01
120	Tetracosane	52,064	4,741	1,022
121	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	53,306	6,326	1,027
122	Benzene, 1-methyl-3-[(4-methylphenyl)methyl]-	53,541	1,178	1,005
123	Tetracosane	54,072	2,132	1,011
124	Octadecanol	55,131	3,891	1,022
125	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	55,559	1,751	1,009
126	Tetracosane	56,001	2,411	1,009
127	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	56,989	6,424	1,02
128	Tetracosane	57,858	6,328	1,017
129	Squalene	58,031	0,906	1,003
130	Tetracosane	59,636	8,866	1,031
131	Anthracene	59,78	0,910	1,003
132	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	60,474	4,549	1,013
133	Tetracosane	61,365	6,991	1,016
134	1H-Cyclopropa[I]phenanthrene,1a,9b-dihydro-	63,044	11,973	1,03
135	Anthracene, 9-methyl-	63,294	1,557	1,004
136	Phenanthrene, 9-methyl-	63,667	1,233	1,007
137	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	63,795	0,386	1,002
138	Phenanthrene, 2,7-dimethyl-	66,491	11,326	1,047
139	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	66,600	0,370	1,002
140	N. I.	66,698	0,329	1,002
141	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	66,875	0,592	1,003
142	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	66,984	0,474	1,002
143	N. I.	67,139	1,067	1,003
144	N. I.	70,032	20,794	1,047
145	Di-n-octyl phthalate	70,947	7,964	1,014
146	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	72,346	9,636	1,022
147	N. I.	72,949	4,327	1,009
148	N. I.	75,743	25,629	1,042
149	N. I.	78,421	25,758	1,038
150	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	80,99	24,537	1,035

t_R: tempo de retenação. Rs: resolução; α: fator de separação.N.I.: composto não identificado. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1

Tabela B4 – Tempos de retenção, valores de resolução e fator de separação doscompostos tentativamente identificados na amostra de diesel DI por cromatografiagasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas, empregando-se

a coluna	a IL-61
----------	---------

Pico	Composto	Tempo de retenção	Resolução	Fator de separação
1	Undecane	5,947		
2	Benzene, 1,2-dimethyl-	6,84	7,955	
3	Hexadecane	7,633	7,158	1,888
4	Hexadecane	7,908	1,915	1,163
5	Benzene, 1,2-dimethyl-	8,186	1,939	1,141
6	Tridecane	8,806	5,438	1,277
7	Undecane, 2,6-dimethyl-	9,043	1,849	1,083
8	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	9,163	0,806	1,039
9	1-Undecene	9,835	4,716	1,209
10	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	10,907	6,96	1,276
11	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	11,415	3,391	1,102
12	Tridecane	12,208	6,196	1,145
13	Tridecane, 6-methyl-	12,685	3,588	1,076
14	7-Tetradecene, (E)-	12,815	1,017	1,019
15	3-Tetradecene, (Z)-	13,35	3,97	1,078
16	Octadecane, 1-chloro-	13,972	4,576	1,084
17	Tridecane, 4-methyl-	14,199	1,611	1,028
18	Tridecane, 2-methyl-	14,37	1,143	1,021
19	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	14,673	1,638	1,036
20	Cyclopentane, hexyl-	14,994	1,832	1,037
21	Cyclohexane, hexyl-	15,169	1,28	1,019
22	Heptadecane	15,806	4,161	1,069
23	N. I.	15,908	0,389	1,010
24	Cyclohexane, 1-methyl-2-pentyl-	16,744	3,493	1,084
25	1-Dodecene	16,986	2,176	1,022
26	Nonane, 2-methyl-5-propyl-	17,339	2,352	1,032
27	Pentadecane	17,606	1,432	1,023
28	Tetradecane, 4-methyl-	17,776	0,977	1,015
29	Tetradecane, 2-methyl-	17,955	1,086	1,015
30	Tetradecane, 3-methyl-	18,315	2,231	1,030
31	Benzene, (1-cyclopropyl-1-methylethyl)-	18,522	1,318	1,017
32	Cyclopentane, heneicosyl-	18,74	1,248	1,017
33	Cyclohexane, hexyl-	18,967	1,324	1,018
34	Pentadecane	19,385	2,664	1,032
35	Hexadecane, 1-chloro-	19,888	2,939	1,037
36	1-Dodecene	20,58	3,689	1,050
37	Tetradecane	20,775	0,861	1,013
38	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	20,987	0,896	1,014
39	Tetradecane, 4-methyl-	21,284	1,262	1,020

40	Nonadecane, 2-methyl-	21,440	0,742	1,010
41	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	21,648	1,264	1,013
42	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	21,775	0,727	1,008
43	Benzene (2.3-dimethyldecyl)-	22 108	1 713	1 021
40	N I	22,100	0 709	1,021
45	Cyclopentane decyl-	22 406	1 299	1 011
46	Pentadecane	22,100	2 623	1,011
47	Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-, (1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)-	23,056	1,292	1,013
48	Benzene, 1-methyl-3-hexyl-	23.533	2.826	1.028
49	Undecane, 3.6-dimethyl-	23.901	1.753	1.021
50	Benzene, heptyl-	24,180	1.130	1.016
51	Hexadecane, 4-methyl-	24,608	1,522	1.024
52	Hexadecane, 2-methyl-	24 779	0.670	1 009
53	N I	24 958	0.807	1 010
54	Hexadecane 3-methyl-	25 167	1 033	1 011
55	Dodecane 2710-trimethyl-	25,651	2 295	1,011
56	11-Dodecen-1-ol trifluoroacetate	25,883	1 018	1,020
57	Pentadecane	26,000	1,010	1,012
58	Hontacosano 1-chloro-	26,131	3 573	1,013
50		20,975	0,769	1,041
60	Lindecane	27,10	1 188	1,007
61	Bonzono (2-mothyloctyl)-	27,579	2 018	1,012
62	Eicocopo	27,03	2,010	1,021
62	Hontodocono 2 mothyl	27,33	0,773	1,007
64	Heplauecalle, 5-methyl-	20,301	1,402	1,017
04 65		20,97	2,207	1,027
66		29,200	1,33	1,014
67	Nonadagana	29,002	1,424	1,011
69	Nonauecane	30,343	2,704	1,034
00	IN. I.	30,725	0,790	1,016
69 70	Detade conc. 2 methyl	30,875	0,374	1,006
70		31,039	0,636	1,007
71	Elcosane	31,294	1,001	1,01
12	IN. I.	32,033	4,014	1,029
73		32,261	1,317	1,009
74 75		32,735	2,343	1,018
75 70	Tetradecane, 1-chloro-	33,808	5,126	1,04
76 77	Nonadecane, 2-methyl-	33,925	0,138	1,004
//	Naphthalene, 1-methyl-	34,291	0,455	1,013
78	Naphthalene, 2-methyl-	34,693	2,874	1,014
79	Elcosane	35,103	2,248	1,014
80	1-Hexadecanol	35,394	1,237	1,01
81	Cyclohexane, decyl-	35,743	1,776	1,012
82	Hexatriacontane	36,298	2,55	1,019
83	N. I.	36,721	1,942	1,014
84	Benzene, (1-cyclohexylethyl)-	36,908		1,006
85	Naphthalene, 2-ethyl-	37,002		1,003

152

86	Tetracosane	37,821	3,615	1,026
87	7-Heptadecene, 1-chloro-	38,246	1,529	1,013
88	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	38,575	1,129	1,01
89	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	38,734	0,662	1,005
90	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	38,843	0,571	1,003
91	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	38,993	0,691	1,005
92	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	39,205	0,82	1,006
93	Nonadecane, 2-methyl-	39,325	0,315	1,004
94	1-Hexen-4-ol, 3-methyl-5-phenyl-	39,858	1,679	1,016
95	2-Pentenoic acid, 3,4,4-trimethyl-, ethyl ester	40,058	1,272	1,006
96	Tetracosane	40,413	1,616	1,01
97	Dispiro[2.2.2.0]octane, 4,5-trans-diphenyl-	40,683	0,505	1,008
98	Pent-1-in-3-en,-4-methyl-3-phenyl	40,783	0,183	1,003
99	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	40,941	0,674	1,005
100	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	41,214	1,544	1,008
101	n-Pentadecylcyclohexane	41,356	0,903	1,004
102	Nonadecane	41,825	2,817	1,013
103	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	42,505	3,785	1,019
104	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	42,667	0,573	1,004
105	Nonadecane	42,865	0,63	1,005
106	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(phenylmethylene)-	43,075	0,479	1,006
107	Tetradecane, 1-chloro-	43,512	1,094	1,012
108	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	44,242	3,226	1,019
109	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	44,35	0,416	1,003
110	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	44,464	0,57	1,003
111	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	44,602	0,638	1,004
112	Tetracosane	45,213	2,356	1,016
113	N. I.	45,545	1,822	1,008
114	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	45,807	1,478	1,007
115	Benzene, tetradecyl-	46,167	2,026	1,009
116	Dodecane, 5-cyclohexyl-	46,442	1,474	1,007
117	Tetracosane	47,472	4,206	1,025
118	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	47,965	2,428	1,012
119	Fluorene	48,175	1,267	1,005
120	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	48,975	4,922	1,019
121	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	49,085	0,523	1,003
122	Benzene, 3,5-dimethyl-1-(phenylmethyl)-	49,335	1,196	1,006
123	Octacosane	49,626	1,475	1,007
124	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzyl alcohol	49,993	1,5	1,008
125	4,4'-Dimethylbiphenyl	50,574	3,012	1,013
126	9H-Fluorene, 2-methyl-	51,392	5,112	1,018
127	Tetracosane	51,698	1,525	1,007
128	9H-Fluorene, 2-methyl-	52,448	4,085	1,016
129	Hexadecane, 1-iodo-	53,644	6,088	1,026
130	Nonacosane	55,595	8,901	1,041
131	Heneicosane	57,439	8,067	1,037
132	Tetratetracontane	59,21	7,986	1,034
133	Anthracene	60,406	6,603	1,022

134	N. I.	60,923	3,438	1,009
135	Tetratetracontane	62,578	13,025	1,03
136	Phenanthrene, 3-methyl-	63,521	6,325	1,017
137	Anthracene, 9-methyl-	63,759	1,377	1,004
138	N. I.	63,992	1,285	1,004
139	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	64,288	1,412	1,005
140	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	66,8	12,521	1,043
141	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	67,008	0,944	1,003
142	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	67,245	1,03	1,004
143	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	67,524	1,685	1,005
144	Di-n-octyl phthalate	70,482	19,294	1,048
145	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	70,612	0,942	1,002
146	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	72,679	14,565	1,032
147	N. I.	73,579	6,352	1,013
148	N. I.	76,424	25,648	1,042
149	N. I.	79,153	24,998	1,039
150	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	81,78	22,492	1,036

t_R: tempo de retenação. Rs: resolução; α: fator de separação.N.I.: composto não identificado. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.1

A seguir estão as **Tabelas B5** e **B6**, onde estão listados compostos da amostra de cachaça obtidos através de SPME e análise por GC×GC/TOFMS. A identificação tentativa dos componentes foi feita identificados por comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente e aqueles reportados na literatura científica. A **Tabela B5** apresenta os compostos obtidos por HS-SPME e a **Tabela B6**, aqueles obtidos por PM-SPME.

Tabela B5 – Compostos de cachaça tentativamente identificados por comparação de espectros de massas reportados na literatura científica com aqueles obtidos experimentalmente por microextração em fase sólida no modo *headspace* e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de

massas por tempo de voo

² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Função
2,58	Hexane	949	703	alcano
2,25	Dimethyl sulfide	925	771	sulfurado
3,51	Heptane	796	93	alcano
2,61	2-Propanethiol, 2-methyl-	761	145	sulfurado
5,72	Octane	874	96	alcano
2,55	Ethanamine, 2-methoxy-	964	63	amina
	² t _R (s) 2,58 2,25 3,51 2,61 5,72 2,55	$^{2}t_{R}(s)$ Composto2,58Hexane2,25Dimethyl sulfide3,51Heptane2,612-Propanethiol, 2-methyl-5,72Octane2,55Ethanamine, 2-methoxy-	$\begin{array}{ccccc} {}^{2}t_{R}(s) & Composto & Sim \\ 2,58 & Hexane & 949 \\ 2,25 & Dimethyl sulfide & 925 \\ 3,51 & Heptane & 796 \\ 2,61 & 2-Propanethiol, 2-methyl- & 761 \\ 5,72 & Octane & 874 \\ 2,55 & Ethanamine, 2-methoxy- & 964 \\ \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

3,67	2,68	Methanethiol	673	286	sulfurado
3,83	1,92	C2-Ether	974	78077	éter
3,83	3,03	Ethyl alcohol	896	135616	álcool
3,83	3,26	Hydrazine, methyl-	991	223	amina
4,17	0,67	Nonane	754	14	alcano
4,17	2,92	Dimethylamine	992	81833	amina
4,17	3,88	Ethane, 1,1-diethoxy-	946	38946	éter
4,17	4,30	Acetic acid, hydroxy-	897	48	ác. carboxílico
4,33	2,33	Formic acid	765	3157	ac. carboxílico
4,33	2,53	C2-Ether	992	106953	éter
4,50	2,45	Ethyl Acetate	894	261	éster
4,50	5,36	trans-2-Methyl-4-hexen-3-ol	813	642	álcool
5,33	5,49	Furan, 2-ethyl-5-methyl-	874	235	éter
5,50	4,14	Disulfide, dimethyl	929	157	sulfurado
5,67	2,41	1-Propanol	939	35361	álcool
5,67	2,96	Butanal, 2-methyl-	852	1741	cetona
5,67	4,27	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	854	64	éter
5,83	2,52	2-Butanol, (ñ)-	808	4710	álcool
5,83	5,72	Propane, 1,1-diethoxy-	940	690	éter
6,00	3,36	Methyl thiolacetate	920	164	sulfurado
6,17	7,78	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	933	524	alcano
6,33	3,43	Propanoic acid, ethyl éster	949	2391	éster
6,33	7,19	Butane, 1,1-diethoxy-	837	1599	éter
6,33	8,95	Decane	912	92	alcano
6,50	3,27	2-Propenoic acid, ethyl éster	817	247	éster
6,67	1,90	Sulfur dioxide	920	357	sulfurado
6,67	4,28	Toluene	952	55	benzeno
7,33	3,92	Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl éster	897	289	éster
7,67	5,24	2-Ethoxytetrahydrofuran	867	231	éter
8,17	2,55	Furan, tetrahydro-	855	443	éter
8,33	7,59	Butane, 1,1-diethoxy-	847	177	éter
8,83	6,81	2-n-Butyl furan	939	840	éter
9,17	2,65	1-Butanol	938	769	álcool
9,33	4,11	Butanoic acid, ethyl éster	942	704	éster
9,33	9,43	Pentane, 1,1-diethoxy-	879	703	éter
9.50	5.51	Ethylbenzene	947	3799	benzeno
10,00	8,68	Butane, 1,1-diethoxy-3-methyl-	854	1445	éter
10,17	0,65	Butanal, 3,3-dimethyl-2-oxo-, hemihydrate	836	396	cetona
10,17	2,43	C1-1,2,3-Thiadiazole	820	313	sulfurado
10,17	9,61	Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	821	10	éter
10,33	1,64	à-Phellandrene	915	748	alceno
10,33	5,37	C2-Xylene	954	4693	benzeno
10,33	5,43	C2-Xylene	925	12	benzeno

10,67	8,27	1,7-Nonadien-4-ol, 4,8-dimethyl-	780	150	álcool
10,67	9,08	Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	906	5346	éter
10,83	2,59	Limonene	937	10	alceno
10,83	4,63	Butanoic acid, C1-, ethyl éster	830	624	éster
11,00	0,84	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E,E-	853	121	alceno
11,17	4,60	Butanoic acid, C1-, ethyl éster	875	159	éster
11,83	3,00	1-Butanol, 3-methyl-	948	49060	álcool
12,17	5,25	C2-Xylene	953	1974	benzeno
12,33	6,31	tert-Butyl Methyl disulfide	871	466	sulfurado
12,67	0,48	á-Phellandrene	915	1501	benzeno
12,67	6,30	Undecane, 3-methyl-	864	104	alcano
12,83	4,51	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	939	26595	éster
12,83	8,10	Furan, 2-pentyl-	908	2956	cetona
13,00	6,60	Benzene, propyl-	931	370	benzeno
13,50	6,57	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	926	1075	benzeno
13,67	9,39	Eucalyptol	913	111	éster
14,33	6,33	C3-Benzene	942	578	benzeno
14,67	2,69	3-Penten-2-one, (E)-	854	183	cetona
14,67	4,38	Styrene	961	29515	benzeno
14,83	8,05	C4-Benzene	941	2283	benzeno
15,00	7,88	C4-Benzene	942	9	benzeno
15,17	6,26	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	944	339	benzeno
15,50	8,03	2,4-Nonadienal, (E,E)-	795	115	cetona
15,83	2,93	Cyclopentanone	900	799	cetona
16,00	0,44	Hexane, 1,1-diethoxy-	843	886	éter
16,00	3,09	1-Propene-1-thiol	597	2508	sulfurado
16,17	6,15	C3-Benzene	937	2219	benzeno
16,33	5,82	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	849	277	naftaleno
16,50	3,77	3-Heptanone	908	146	cetona
16,50	5,51	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	885	324	naftaleno
16,83	3,74	Butane, 1-methoxy-3-methyl-	750	67	éter
17,00	7,57	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	916	557	benzeno
17,00	9,22	Furan, 2-hexyl-	917	301	éter
17,17	3,76	2-Heptanol, (S)-	930	206	álcool
17,17	7,68	C4-Benzene	914	421	benzeno
17,50	3,61	2-Heptanone	942	1833	cetona
17,50	5,26	à-Methylstyrene	774	102	benzeno
17,50	7,40	Benzene, butyl-	899	269	benzeno
17,67	3,23	1,3-Pentadiene, 2-methyl-, (E)-	888	98	alceno
17,67	3,28	1-Hexanol	934	432	álcool
17,67	4,00	Benzene, methoxy-	892	63	funçao mista
17,67	5,41	Hexanoic acid, ethyl éster	966	31337	éster
17,67	9,25	C5-Benzene	780	113	benzeno
18,00	3,14	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	789	75	éster
					156

18,50	7,15	Benzene, (1-methylpropyl)-	914	358	benzeno
18,67	7,40	C4-Benzene	914	567	benzeno
19,00	7,45	C4-Benzene	916	820	benzeno
19.17	2.52	>N-Hydroxymethyl-2-	874	195	benzeno
	,0	phenylacetamide			
19,17	4,85	2-Furanmethanethiol, 5-methyl-	678	413	sulfurado
19,17	6,76	Propane, 1,1,3-triethoxy-	918	13	éter
19,67	6,96	Butenil benzeno	901	132	benzeno
19,83	1,25	Pyrimidine, 4-butyl-3,4-dihydro-5- methyl-	795	604	amina
19.83	1.76	Alanine	798	66	éster
19.83	7.04	Butenil benzeno	903	474	benzeno
20.00	4.52	Ethanol, pentamethyl-	779	431	álcool
20,17	6,96	C4-Benzene	813	19	benzeno
00.47	0.00	Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1-	070	404	h
20,17	8,80	methylethyl)-	872	121	benzeno
20,33	8,75	C5-Benzene	827	244	benzeno
20,50	7,71	Di-tert-butyl disulfide	898	4038	sulfurado
20,50	7,99	1H-Indene, 2,3-dihydro-C2-	823	49	benzeno
20,83	7,03	C4-Benzeno	924	378	benzeno
21,00	8,72	C5-Benzene	848	62	benzeno
21,17	0,33	2-n-Heptylfuran	809	124	éter
21,17	8,83	C5-Benzene	868	103	benzeno
21,33	7,04	C4-Benzene	918	1074	benzeno
21,33	8,31	C5-Benzene	863	382	benzeno
21,67	5,99	Hexanoic acid, propyl éster	818	152	éster
21,67	6,98	C4-Benzene	907	1846	benzeno
21,83	3,68	1-Heptanol	911	77	álcool
21,83	7,47	1H-Indene, 2,3-dihydro-C2-	867	255	benzeno
21,83	8,20	C5-Benzene	871	849	benzeno
22,00	3,93	2-Octanone	766	75	cetona
22,00	8,04	Thiophene, 2-pentyl-	808	14	sulfurado
22,00	8,27	C5-Benzene	877	659	benzeno
22,17	4,44	Benzene, 1-methoxy-4-methyl-	884	135	éter
22,17	5,82	Benzene, 1-methyl-4-(1- methylethenyl)-	942	3818	benzeno
22,33	7,21	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	908	983	benzeno
22,67	7,84	Benzene, (1-methylbutyl)-	886	922	benzeno
23,00	5,78	Acetic acid, heptyl éster	905	476	éster
23,00	9,23	C6-Benzene	785	106	benzeno
23,00	9,90	Benzene, 1,4-dipropyl-	764	85	benzeno
23,17	3,43	5-Methyl-3-heptene	767	104	alceno
23,17	7,25	Vinyl caprylate	801	204	éster
23,50	6,87	Butenil benzeno	917	1837	função mista
23,50	7,92	1H-Indene, 2,3-dihydro-C2-	904	357	benzeno

23,67	1,98	C1-1,2,3-Thiadiazole	684	189	sulfurado
23,67	4,52	Benzene, 1-propynyl-	905	405	função mista
23,67	6,46	Hexanoic acid, 2-methylpropyl éster	869	903	éster
23,83	6,72	C4-Benzene	915	5897	benzeno
23,83	8,93	Benzene, hexyl-	752	90	benzeno
24,17	3,58	3(2H)-Thiophenone, dihydro-2- methyl-	904	1355	sulfurado
24,33	6,77	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	951	1785	naftaleno
24,50	7,72	1H-Indene, 2,3-dihydro-C2-	893	1421	benzeno
24,67	6,12	Cyclohexane, octyl-	903	200	alcano
24,67	9,18	C6-Benzene	827	238	benzeno
24,83	2,45	Furfural	890	2048	função mista
25,00	9,25	C6-Benzene	821	865	benzeno
25,17	4,72	2-Nonanol	927	602	álcool
25,17	5,47	Cyclohexanecarboxylic acid, ethyl éster	890	210	éster
25,17	8,51	Benzene, (1-ethyl-1-propenyl)-	866	573	benzeno
25,17	8,64	1H-Indene, 2,3-dihydro-C3-	886	1141	benzeno
25,33	1,75	N-Methyltaurine	790	463	sulfurado
25,33	5,07	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	871	1731	função mista
25,33	7,80	Benzene, 1,4-diethyl-2-methyl-	891	947	benzeno
25,33	9,88	Benzene, 1,2,4-trimethyl-5-(1- methylethyl)-	766	132	benzeno
25,83	3,51	Phenalzine	915	25	amina
25,83	6,70	Octanoic acid, ethyl éster	923	46676	éster
25,83	9,11	C6-Benzene	857	15	benzeno
26,17	8,14	1,2,3,4-tetrahydro-C2-Naphthalene	899	1268	benzeno
26,33	3,08	Benzaldehyde	916	52	função mista
26,33	7,18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2- methyl-	881	3230	benzeno
26,50	1,92	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	819	283	naftaleno
26,67	8,71	1,2,3,4-tetrahydro-C2-Naphthalene	855	456	naftaleno
26,67	9,80	Trisulfide, bis(1,1-dimethylethyl)	893	48736	sulfurado
26,83	7,17	Benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1- methylethyl)-	831	218	função mista
26,83	8,91	1,2,3,4-tetrahydro-C2-Naphthalene	799	246	naftaleno
27,00	9,36	Benzene, 2,4-dimethyl-1-(1- methylpropyl)-	846	568	benzeno
27,17	2,64	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	853	277	função mista
27,17	8,30	C6-Benzene	849	46	benzeno
27,33	5,17	2-Methylindene	885	193	benzeno
27,33	8,78	Benzene, 1-(1-methylethenyl)-3-(1-	863	42	benzeno 158

		methylethyl)-			
27,33	9,98	1H-Indene, 2,3-dihydro-C4-	805	333	benzeno
27,83	7,70	maphinalene, 1,2,3,4-tetranydro-5- methyl-	914	5539	naftaleno
27,83	8,55	C6-Benzene	832	489	benzeno
28,00	4,27	Benzofuran, 7-methyl-	894	466	éter
28,00	5,04	Benzene, 1-butynyl-	837	93	alcino
28,00	9,19	1H-Indene, 2,3-dihydro-C3-	826	233	benzeno
28,17	8,83	1H-Indene, 2,3-dihydro-C3-	840	25	benzeno
28,33	0,15	1H-Indene, 2,3-dihydro-C4-	790	326	benzeno
28,50	9,01	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-C5	817	811	naftaleno
28,67	5,37	Hexadecane	912	1346	alcano
28,67	9,67	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	759	592	benzeno
28,83	7,60	1H-Indene, 2,3-dihydro-C2-	899	2079	benzeno
29,00	8,05	Naphthalene, C2-1,2,3,4-tetrahydro-	854	649	benzeno
29,17	8,76	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,8- dimethyl-	881	1404	naftaleno
29,33	0,01	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	919	1523	naftaleno
29,33	3,74	Nonanal	928	577	álcool
29,50	3,52	C1-Benzaldehyde	810	100	função mista
29,67	8,02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C2-	872	12	naftaleno
29,67	9,71	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	832	349	naftaleno
30,00	6,25	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-C5	753	136	naftaleno
		Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-			
30,00	7,13	octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1- methylethenyl)-, [1R-(1à,7á,8aà)]-	884	1736	naftaleno
30,17	9,93	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	788	80	naftaleno
30,50	6,96	Acetic acid, nonyl éster	906	418	éster
30,67	3,34	C1-Benzaldehyde	865	170	cetona
30,83	7,74	Naphthalene, C2-1,2,3,4-tetrahydro-	887	507	naftaleno
30,83	9,13	1H-Indene, 2,3-dihydro-C4-	871	540	benzeno
31,00	3,05	2-Furancarboxylic acid, ethyl éster	893	976	função mista
31,00	4,77	Ethyl-2-benzofuran	845	194	função mista
31,00	7,75	n-Caprylic acid isobutyl éster	884	11402	éster
31,17	3,61	Acetic acid, (ethylthio)-, ethyl ester	632	54	sulfurado
31,17	5,71	1H-Indene, C2-	883	86	benzeno
31,17	7,74	Heptanoic acid, 3-methylbutyl éster	839	285	éster
31,33	0,26	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	827	277	naftaleno
31,33	3,99	Benzene, 1-ethenyl-4-methoxy-	920	75	função mista
31,67	0,40	Heptadecane, 2,6-dimethyl-	848	669	alcano
31,67	7,57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C2-	853	1649	naftaleno 159

31,83	0,79	2-Hexanone, 5-methyl-5-phenyl-	814	26	função mista
31.83	2.75	3-Thiophenecarboxaldehvde	679	49	sulfurado
31,83	7,62	Naphthalene, 1,2-dihydro-C3-	859	2746	naftaleno
32,00	5,39	Benzene, (1-methyl-2-butynyl)-	860	185	função mista
32,00	9,21	3-Ethyl-3-phenyl-1-pentene	832	636	função mista
32,17	2,52	Hydrazine, 1,1-diethyl-	828	115	amina
32,17	8,69	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C3-	765	396	benzeno
32,50	8,16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C2-	880	1598	naftaleno
32,50	9,07	1H-Indene, 2,3-dihydro-C4-	793	325	benzeno
32,67	3,76	Benzoic acid, ethyl éster	925	5657	éster
32,67	7,93	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,7- dimethyl-	881	2338	benzeno
33,00	3,94	Benzoic acid, 2-hydroxy-, methyl éster	927	185	função mista
33,00	7,30	Decanoic acid, ethyl éster	921	3344	éster
33,17	4,88	1H-Indene, C2-	909	265	benzeno
33,67	8,74	Benzene, 1-isopentyl-C3	817	341	benzeno
33,83	8,52	Benzene, 1-isopentyl-C3	824	369	benzeno
34,00	3,42	Acetic acid, 2-phenylethyl éster	875	80	éster
34,00	3,66	Naphthalene	954	9508	naftaleno
34,00	7,89	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	894	2015	naftaleno
34,17	2,62	Benzeneacetaldehyde	846	277	cetona
34,17	2,83	Phenol, 2-methoxy-	883	207	função mista
34,17	7,46	Octanoic acid, 3-methylbutyl éster	907	8	éster
34,17	9,74	Benzene, 1-methyl-4-(1,2,2- trimethylcyclopentyl)-, (R)-	861	14	benzeno
34,33	5,34	(S)-(+)-6-Methyl-1-octanol	750	42	álcool
34,67	3,35	C2-Benzaldehyde	810	124	cetona
34,83	7,31	1H-Indene, 1-methyl-3-propyl-	909	100	função mista
35,33	2,99	Butanedioic acid, diethyl éster	972	71	éster
35,67	3,52	2-Naphthalenol	851	42	função mista
35,67	9,52	Benzene, nonyl-	863	596	benzeno
35,83	7,00	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	843	517	naftaleno
36,00	2,10	Butyrolactone	869	186	éster
36,00	5,32	Diphenylmethane	862	60	benzeno
36,17	8,57	1,2,3,4-tetrahydro-C4-Naphthalene	759	226	benzeno
36,33	0,06	4-Vinylphenol, sulfate	599	22	sulfurado
36,33	2,14	Phenol	893	86	função mista
36,50	2,50	2-Propene-1-thiol	652	78	sulfurado
37,00	3,87	Benzoic acid, 2-methylpropyl éster	907	668	éster
					160
37,17 37,33	3,70 3 18	Benzene, (1-pentylheptyl)- Benzothiazole	878 825	592 101	benzeno sulfurado
----------------	--------------	---	------------	------------	----------------------
37,50	2,83	2-Methoxy-5-methylphenol	760	100	função
37.67	1 /7	Benzene (1-methyldecyl)-	800	246	mista
37,07	3 58	Nanhthalene 1-methyl-	099	240 70	naftaleno
38.00	3,50	Naphthalene, 1-methyl-	921	213	naftaleno
38 17	5,02 5,48	C2-1 1'-Binhenvl	809	51	henzeno
50,17	0,40	1 4 6 7-Tetramethyl1 2 3 4-	000	01	Denzenio
38,33	7,42	tetrahydronaphthalene	843	100	naftaleno
38,50	9,05	Benzene, (1-methylnonyl)-	809	246	benzeno
38,67	4,42	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl- , (E)-	930	183	função mista
39,33	3,93	Naphthalene, 2-ethyl-	814	170	naftaleno
39,67	3,77	Naphthalene, 2-ethyl-	897	13	naftaleno
40,17	3,13	C5-Phenol	885	147	função mista
40,33	0,78	Phenalzine	829	20	amina
40,33	1,87	Dimethyl Sulfoxide	754	385	sulfurado
40,67	3,09	C5-Phenol	918	513	função mista
40,83	3,68	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	922	1817	benzeno
41,00	3,12	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	901	319	função mista
41,50	2,46	Nonanoic acid	757	98	ác. carboxílico
41,50	2,61	Benzaldehyde, 4-methoxy-	764	51	função mista
41,83	1,88	Dimethyl sulfone	500	146	sulfurado
42,00	3,61	C2-Naphthalene	894	214	naftaleno
42,00	7,60	Tetradecanoic acid, ethyl éster	900	12814	éster
43,17	3,81	C3-Naphthalene	944	663	naftaleno
43,67	4,20	Naphthalene, 2-methyl-1-propyl-	757	82	naftaleno
44,33	2,01	Phenylethyl Alcohol	789	86	álcool
45,17	2,98	Acenaphthylene	897	391	benzeno
46,17	2,41	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	814	273	função mista
46,67	2,34	Ethanone, 1-(3,4-dimethylphenyl)-	775	162	função mista
47,50	2,35	1,2,3,4-tetrahydro-C3-Naphthalene	759	46	naftaleno
50,33	0,87	Benzo[k]fluoranthene	821	35	benzeno
51,83	2,65	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2- methylpropyl) éster	902	254	função mista
52,83	2,78	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl éster	810	217	função mista

 $^{1}t_{R}$: tempo de retenação na coluna cromatográfica da primeira dimensão. $^{2}t_{R}$: tempo de retenação na coluna cromatográfica da segunda dimensão. Compostos em negrito foram positivamente

identificados através do uso de padrões. Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3

Tabela B6 – Compostos de cachaça tentativamente identificados por comparação de espectros de massas reportados na literatura científica com aqulees obtidos experimentalmente por microextração em fase sólida no modo de imersão direta e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Sim	S/N	Função
2,00	2,11	1-Propene, 2-methyl-	747	16	alceno
2,17	2,57	Hexane	943	236	alcano
2,50	2,30	Methylene Chloride	865	3038	diclorometanc
2,50	3,40	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-	715	46	alcano
2,50	3,52	Butane, 2,2-dimethyl-	790	54	alcano
2,67	2,56	C2-2-Propanethiol	781	267	sulfurado
2,67	3,70	1-Propene, 3-(1,1- dimethylethoxy)-	592	20	éter
2,67	3,93	Cyclohexane, methyl-	689	92	alcano
2,83	3,61	2-Pentene, 5-(pentyloxy)-, (E)-	700	180	éter
3,00	2,05	Ethyl alcohol	976	7754	álcool
3,00	2,87	1,3-Cyclohexadiene	647	50	alceno
3,17	3,46	2-Buten-1-ol, (E)-	797	394	álcool
3,83	4,18	1,3-Cyclopentadiene, 5,5- dimethyl-	772	83	alceno
4,17	3,84	Ethane, 1,1-diethoxy-	944	95556	éter
4,17	5,35	2,2-Dimethylpropanoic anhydride	847	836	anidrido
4,33	2,51	Ethyl Acetate	944	329	éster
4,83	2,19	Methane, trimethoxy-	839	97	éter
5,33	6,09	3-Hexanone, 4-methyl-	832	326	cetona
5,50	3,95	Disulfide, dimethyl	581	126	sulfurado
5,50	4,11	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	730	47	éter
5,67	5,63	Propane, 1,1-diethoxy-	894	451	éter
5,83	2,34	2-Butanol, (ñ)-	858	917	álcool
5,83	3,54	2-Propanol, 1-hydrazino-	964	345	amina
6,33	3,20	Propanoic acid, ethyl ester	950	20	éster
6,33	7,04	Propane, 1,1-diethoxy-2-methyl-	839	1122	éter
6,50	4,13	Toluene	924	142	benzeno
6,67	5,49	2-Pentene, 5-(pentyloxy)-, (E)-	763	120	álcool
6,67	7,33	Butane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	780	787	éter
7,00	2,49	1-Propanol, 2-methyl-	794	106	etanol
7,17	3,45	Dimethylamine	756	147	amina
					162

massas por tempo de voo

7,50	3,60	1,3-Dioxane, 2-methyl-	837	530	éter
7,50	3,65	Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	848	431	éster
8,00	2,66	Propanoic acid, propyl ester	560	95	éster
8,33	2,32	C2-2-Propanethiol	762	46	sulfurado
8,50	7,47	Butane, 1,1-diethoxy-	576	59	éster
8,67	5,85	Disulfide, (1,1-dimethylethyl)(1- methylpropyl)	702	549	sulfurado
8,83	2,85	2-Pentanone	809	222	cetona
8,83	3,80	Acetic acid, 2-methylpropyl ester	938	45	éster
8,83	6,81	2-n-Butyl furan	622	107	éter
9,00	2,68	1-Butanol	939	791	álcool
9,17	7,48	Heptane, 3-[(1,1- dimethylethoxy)methyl]-	794	238	éter
9,33	4,11	Butanoic acid, ethyl ester	926	971	éster
9,50	5,50	Ethylbenzene	944	539	benzeno
9,50	9,26	Pentane, 1,1-diethoxy-	911	110	éter
9,67	2,32	Propane, 1,1-dimethoxy-	611	91	éter
10,00	3,30	3-Pentanone, 2-methyl-	581	27	cetona
10,00	8,70	Butane, 1,1-diethoxy-3-methyl-	844	404	éter
10,00	8,74	2-Butanol, 3-(2,2- dimethylpropoxy)-	647	24	éter
10,33	5,37	o-Xylene	958	576	benzeno
10,50	1,44	à-Phellandrene	906	169	alceno
10,83	2,74	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1- methylethenyl)-, (S)-	918	13	alceno
10,83	8,92	Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	910	1309	éter
11,17	3,03	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	962	8916	álcool
11,17	3,70	1-Hexen-3-ol	784	47	álcool
11,83	8,73	Tetrahydrofuran, 2-methyl-5- pentyl-	759	12	éter
11,83	8,90	Furfuryl alcohol, tetrahydro-5- methyl-, cis-	882	1035	álcool
12,17	5,26	o-Xylene	904	292	benzeno
12,33	1,43	C2-1,3,6-Octatriene	828	26	alceno
12,33	6,31	tert-Butyl Methyl disulfide	756	59	sulfurado
12,83	8,11	Furan, 2-pentyl-	911	945	éter
13,00	4,47	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	932	6377	éster
13,00	6,60	Benzene, propyl-	708	90	benzeno
13,17	4,11	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1- methylethylidene)-	708	45	ciclo alceno
13,33	4,80	Butanoic acid, propyl ester	573	37	éster
13,50	2,28	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3- hexanone	594	26	cetona
13,50	6,57	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	877	98	benzeno

13,67	0,48	C2-1,3,6-Octatriene	738	20	alceno
14,17	5,41	Phenol, 3,5-dimethyl-	683	27	benzeno
14,33	2,71	3-Penten-2-one	908	1384	cetona
14,33	6,33	C3-Benzene	906	117	benzeno
14,50	2,65	1-Pentanol	825	112	álcool
14,67	4,37	Styrene	959	11936	benzeno
14,67	8,47	1,3-Dioxolane	557	25	éter
14,83	8,05	C4-Benzene	946	905	benzeno
15,50	3,93	Phenylethyne	654	24	benzeno
15,83	0,12	Pyrimidine, 4-butyl-3,4-dihydro- 5-methyl-	627	80	amina
15,83	2,94	Cyclopentanone	877	545	cetona
15,83	4,08	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	617	47	alceno
16,17	0,25	Hexane, 1,1-diethoxy-	851	263	éter
16,17	6,16	C3-Benzene	925	315	benzeno
16,33	5,82	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	627	77	benzeno
17,00	7,57	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	785	83	benzeno
17,00	9,23	Furan, 2-hexyl-	795	44	éter
17,17	3,76	2-Heptanol, (S)-	931	7162	álcool
17,17	7,69	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	877	74	benzeno
17,50	3,25	3-Hexen-1-ol	951	805	álcool
17,50	3,61	2-Heptanone	944	735	cetona
17,50	5,26	à-Methylstyrene	779	39	benzeno
17,67	3,31	1-Hexanol	930	2355	álcool
17,67	4,01	Benzene, methoxy-	734	98	éter
18,00	3,15	3-Methyl-3-hexene	700	86	alceno
18,17	1,95	Disulfide, bis[1-(methylthio)ethyl]	697	80	sulfurado
18,33	3,23	2-Decene, 9-methyl-, (Z)-	617	17	alceno
18,33	5,94	Benzene, (1-methylethyl)-	882	199	benzeno
18,50	7,15	Benzeneacetaldehyde, à-methyl-	739	53	aldeído
18,67	7,41	C4-Benzene	885	109	benzeno
19,00	5,03	3-Hexenoic acid, ethyl ester, (Z)-	882	136	éster
19,00	5,19	Acetic acid, hexyl ester	818	108	éster
19,00	7,45	C4-Benzene	848	152	benzeno
19,17	4,85	2-Furanmethanethiol, 5-methyl-	593	135	sulfurado
19,17	6,82	Propane, 1,1,3-triethoxy-	928	2973	éter
19,50	2,32	1-Pentanol	594	36	álcool
19,67	9,22	C5-Benzene	743	28	benzeno
19,83	5,87	Butanoic acid, 3-methylbutyl ester	835	242	éster
19,83	7,03	Benzene, 1-butenyl-, (E)-	769	89	benzeno
20,00	1,45	Heptane, 1,1-diethoxy-	774	81	éter
20,00	4,25	1-Octen-3-ol	948	356	álcool

20,17	8,86	Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1- methylethyl)-	626	27	benzeno
20,33	8,75	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	524	53	benzeno
20,50	7,71	Di-tert-butyl disulfide	894	982	sulfurado
20,50	8,46	Benzene, butyl-	576	35	benzeno
20,67	5,01	Cyclohexane, (1-methylethyl)-	640	17	alcano
20,83	2,26	2-Pentene	610	39	alceno
21,00	5,32	Cyclohexane, 1,1,3,5- tetramethyl-, cis-	689	52	alcano
21,17	1,58	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	867	1301	benzeno
21,17	3,76	Propane, 2,2-diethoxy-	514	114	éter
21,17	8,43	Benzene, (1,2,2-trimethylpropyl)-	662	143	benzeno
21,33	7,03	C4-Benzene	886	184	benzeno
21,50	8,32	Benzene, pentyl-	674	122	benzeno
21,50	8,80	Benzene, 1,4-diethyl-2-methyl-	800	30	benzeno
21,67	3,49	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	826	86	benzeno
21,67	6,98	C4-Benzene	907	354	benzeno
21,67	8,53	o-Ethyl o-3-methylcyclohexyl methylphosphonate, trans-	764	455	fosfato
21,83	3,26	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	843	950	benzeno
21,83	3,68	1-Heptanol	939	69	álcool
21,83	4,68	Benzene, 2-propenyl-	544	45	benzeno
21,83	7,47	C2-1H-Indene, 2,3-dihydro	611	36	benzeno
21,83	8,21	C5-Benzene	852	140	benzeno
22,00	8,10	Thiophene, 2-pentyl-	673	71	sulfurado
22,00	8,27	Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-	861	121	benzeno
22,17	5,82	Benzene, 1-methyl-4-(1- methylethenyl)-	905	1105	benzeno
22,33	7,21	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	895	237	benzeno
22,67	4,29	1-Hexanol, 2-ethyl-	924	779	álcool
22,67	7,84	C5-Benzene	893	149	benzeno
22,83	0,33	Benzeneacetaldehyde, à,2,5- trimethyl-	746	116	aldeído + benzeno
23,00	5,77	Acetic acid, heptyl ester	892	131	ester
23,17	8,23	Benzene, pentamethyl-	781	22	benzeno
23,33	8,15	C2-1H-Indene, 2,3-dihydro	859	425	benzeno
23,50	6,87	Benzene, 1-butenyl-, (E)-	912	418	benzeno
23,67	5,30	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	880	181	álcool
23,83	6,43	Pentanoic acid, 3-methylbutyl ester	881	179	éster
23,83	6,72	C4-Benzene	916	1103	benzeno
24,17	3,58	3(2H)-Thiophenone, dihydro-2- methyl-	904	689	sulfurado

24,17	8,32	(2-Methyl[1,3]dithian-2- vl)methanol	604	213	sulfurado
24,33	6,77	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	919	431	benzeno
24,33	7,55	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6- dimethyl-	878	295	benzeno
24,33	7,64	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-	846	92	benzeno
24,50	7,72	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3- dimethyl-	889	334	benzeno
24,67	9,18	Benzene, (1,1-dimethylbutyl)-	805	42	benzeno
25,00	9,24	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-	828	200	benzeno
25,83	4,95	Phenylethyl Alcohol	760	129	benzeno + álcool
25,83	7,43	Propanoic acid, 3-(methylthio)-	601	161	sulfurado
25,83	8,05	Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1- methylethyl)-	829	137	benzeno
25,83	9,12	C6-Benzene	864	304	benzeno
26,00	0,36	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	900	15	benzeno
26,17	4,33	2-Nonanone	910	136	cetona
26,33	3,07	Benzaldehyde	901	1514	aldeído
26,33	7,17	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- 2-methyl-	870	797	benzeno
26,50	9,18	Benzene, 1,3,5-trimethyl-2- propyl-	858	665	benzeno
26,67	3,87	2-Octen-1-ol, (Z)-	896	220	álcool
26,67	9,77	Trisulfide, bis(1,1-dimethylethyl)	906	20957	sulfurado
27,00	9,36	Benzene, 2,4-dimethyl-1-(1- methylpropyl)-	784	166	benzeno
27,17	2,64	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	783	129	cetona
27,17	8,34	Benzene, 1-ethyl-4-(2- methylpropyl)-	796	141	benzeno
27,17	9,82	Benzene, 1-methyl-3-hexyl-	797	185	benzeno
27,50	7,09	Isopentyl hexanoate	959	3148	éster
27,83	7,70	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- 5-methyl-	900	1669	naftaleno
28,50	9,01	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-C5	822	421	naftaleno
28,50	9,06	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-C5	782	11	naftaleno
28,83	7,60	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3- dimethyl-	885	723	benzeno
28,83	8,14	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1- methylethyl)-	812	238	benzeno
29,00	0,30	I hiophene, 2-(4- methylbenzylsulfonyl)-	833	16	sulfurado
29,00	3,82	Nonanal	826	289	cetona

29,00	8,06	Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4- tetrahydro-	798	221	naftaleno
29,00	9,45	C2-Naphthalene1,2,3,4-	799	182	naftaleno
29.17	7.32	Propyl octanoate	811	23	éster
29,67	8,00	1,2,3,4-tetrahydro-C2- Naphthalene	860	14	naftaleno
29,83	7,94	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a- hexahydro-C5	869	1096	naftaleno
29,83	8,09	Benzene, cyclohexyl- Naphthalene, 1.2.3.5.6.8a-	752	257	benzeno
30,17	9,10	hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1- methylethyl)-, (1S-cis)-	876	8	naftaleno
30,33	6,48	1,3,6,10-Dodecatetraene, 3,7,11- trimethyl-, (Z,E)-	873	157	alcano
30,50	6,96	Acetic acid, nonyl ester	905	202	éster
30,50	9,78	Methidathion	713	49	sulfurado
30,67	8,60	Vinyl decanoate	870	128	éster
30,83	9,13	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,4,6- tetramethyl-	837	262	benzeno
31,00	3,05	2-Furancarboxylic acid, ethyl ester	906	533	ác. carboxílico
31,00	4,77	Ethyl-2-benzofuran	801	88	benzeno + éter
31,00	6,80	methylene-8-(1-methylethyl)-, [s- (E,E)]-	845	15	alceno
31,00	7,75	n-Caprylic acid isobutyl ester	883	6481	éster
31,17	7,74	Heptanoic acid, 3-methylbutyl ester	844	145	éster
31,17	9,02	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	806	134	naftaleno
31,33	0,26	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- C3	838	169	naftaleno
31,33	3,99	Benzene, 1-ethenyl-4-methoxy-	923	91	éter
31,33	5,29	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9- ene, 2,6,6,9-tetramethyl-	846	668	alceno
31,50	8,05	1,2,3,4-tetrahydro-C2- Naphthalene	852	294	naftaleno
31,50	8,62	Benzene, 2-heptenyl-	788	121	benzeno
31,50	9,14	Benzene, 2-(2-butenyl)-1,3,5- trimethyl-	813	110	benzeno + alceno
31,50	9,20	Benzene, 1,1'-(1,5-hexadiene- 1,6-diyl)bis-	851	213	benzeno + alceno
31,67	7,57	1,2,3,4-tetrahydro-C2- Naphthalene	847	946	naftaleno
31,83	7,63	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6- trimethyl-	865	1830	naftaleno

32,00	5,39	Naphthalene, 1,2-dihydro-2- methyl-	782	79	naftaleno
32,00	5,88	Hexadecane	892	738	alcano
32,00	8,05	Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4- tetrahydro-	889	359	naftaleno
32,00	9,22	3-Ethyl-3-phenyl-1-pentene	822	436	benzeno + alceno
32,17	8,45	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,4,7- trimethyl-	891	1257	benzeno
32,17	8,52	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,5,7- trimethyl-	886	25	benzeno
32,33	9,44	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	815	308	naftaleno
32,50	1,68	Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4- hexenyl)-4-methyl-	874	472	benzeno + alceno
32,50	1,77	Acetic acid, methoxy-	773	431	ác. carboxílico
32,50	8,15	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- 5,6-dimethyl-	857	1170	naftaleno
32,67	3,76	Benzoic acid, ethyl ester	926	7141	função mista
32,67	6,47	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	866	152	éster
33,00	3,97	Benzoic acid, 2-hydroxy-, methyl ester	945	210	função mista
33,00	7,28	Decanoic acid, ethyl ester	920	199	éster
33,17	4,87	1H-Indene, 2,3-dimethyl- Cyclobuta[1,2-b:3,4-	835	178	benzeno
33,33	4,77	b']dithiophene, octahydro-, 1,1,4,4-tetraoxide	653	173	sulfurado
33,33	8,47	1H-Indene, 1-methyl-3-propyl-	802	402	benzeno
33,33	8,66	2-(1,4,4-Trimethylcyclohex-2- enyl)[1,3]dithiane	671	13	sulfurado
33,33	9,67	C5-Benzene	780	542	benzeno
33,50	7,90	3-Ethyl-3-phenyl-1-pentene	798	189	benzeno
33,50	8,62	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	853	941	naftaleno
33,50	9,22	Benzene, (1-methylheptyl)-	811	1153	benzeno
33,67	8,75	Benzene, 1-isopentyl-C3	808	390	benzeno
33,83	7,65	Cyclohexene, 1-phenyl-	777	23	benzeno + alceno
33,83	8,53	Benzene, 1-isopentyl-C3	824	310	benzeno
34,00	3,66	Naphthalene	955	9297	naftaleno
34,00	7,89	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	893	2309	naftaleno
34,17	0,85	1-(2,4-Dimethyl-phenyl)-2-(4H- [1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)- ethanone	594	126	sulfurado
34,17	2,83	Phenol, 2-methoxy-	889	98	fenol 168

34,17	8,70	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- C3	753	210	naftaleno
34,17	9,75	Phenol, 4,6-di(1,1-dimethylethyl)- 2-methyl-	750	278	fenol
34,17	9,83	Benzene, 1-methyl-4-(1,2,2- trimethylcyclopentyl)-, (R)-	864	6336	benzeno
34,33	5,20	Methyl 6,8-dodecadienyl ether	853	219	éter
34,50	7,00	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- 5,7-dimethyl-	869	1259	naftaleno
34,83	0,18	Thiocyanic acid, 1,1,3-trimethyl- 3-phenylbutyl ester	754	8	sulfurado
34,83	2,86	Phenylethyl Alcohol	866	507	benzeno + álcool
35,00	4,55	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3- dimethyl-	791	68	benzeno + cetona
35,17	3,98	Benzoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	881	94	função mista
35,33	2,99	Butanedioic acid, diethyl ester	959	103	função mista
35,67	3,52	2-Naphthalenol	844	87	naftaleno + álcool
35,67	9,53	Benzene, nonyl-	864	1262	benzeno
35,83	7,01	1,2,3,4-tetrahydro-C3- Naphthalene	873	1126	benzeno
36,33	2,17	Phenol	823	256	fenol
36,33	5,51	Ethyl trans-2-decenoate	908	449	éster
36,33	7,76	1,2,3,4-Tetrahydro-3-isopropyl-5- methylnaphthalene	774	239	benzeno
36,50	0,11	Benzene, (1-methylnonyl)-	837	10	benzeno
36,50	3,38	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	921	112	benzeno + éster
36,67	7,37	n-Capric acid isobutyl ester	912	16446	éster
36,67	7,77	à-Calacorene	815	2091	benzeno
37,17	5,01	Ethanethioic acid, S-(2- methylbutyl) ester	505	32	sulfurado
37,17	5,81	Bis(C3)-1,2,4-Trithiolane	782	191	sulfurado
37,33	3,34	Benzene, (1-pentylheptyl)-	765	258	benzeno
37,50	2,83	2-Methoxy-5-methylphenol	860	246	função mista
37,67	3,57	C1-Naphthalene	930	141	naftaleno
38,00	3,62	C1-Naphthalene	917	417	naftaleno
38,17	5,48	C2-1,1'-Biphenyl	888	319	benzeno
38,50	0,21	Benzene, (1-methyldecyl)-	794	21	benzeno
38,50	0,39	Benzene, (1-methylbutyl)-	779	10	benzeno
38,50	3,57	Benzenepropanoic acid, ethyl ester	900	2464	benzeno + éster
38,67	1,21	2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11- trimethyl-, (Z,E)-	837	16	álcool
38,67	2,25	Phenol, 3-methyl-	759	353	fenol
38,67	4,94	Bis(C3)-1,2,4-Trithiolane	760	735	sulfurado

38,67	7,39	1,4,6,7-Tetramethyl1,2,3,4-	779	410	naftaleno
38.83	0,99	2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-	836	43	álcool
00.00	7.50	trimethyl-, (Z,E)- Pentadecanoic acid, 3-	000	40	
38,83	7,53	methylbutyl ester	908	12	ester
39,00	6,89	1,9-Nonanedithiol	568	243	sulfurado
39,33	3,74	Biphenyl	894	1337	fenol
39,33	3,86	C2-Naphthalene	778	108	naftaleno
39,50	7,63	C1-Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahvdro	768	193	antraceno
39,67	3,79	C2-Naphthalene	903	214	naftaleno
39,67	3,98	1-Butanol, 3-methyl-, benzoate	825	610	benzeno + éster
39,67	4,92	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,5,8- trimethyl-	827	69	naftaleno
39,83	1,30	S-(4-Chlorophenyl) 3-(4-	872	70	sulfurado
39,83	3,26	Benzene, (1-propyldecyl)-	818	664	benzeno
39,83	4,49	2,4-Decadienoic acid, ethyl ester, (E,Z)-	768	150	éster
39,83	9,34	Ethane, 1-(2,3-xylyl)-1-(3,4- xylyl)-	782	324	benzeno
40,00	5,82	C2-Benzene, 4-(phenylmethyl)-	755	84	benzeno
40,00	9,82	2,4,4,6-Tetramethyl-6-phenyl-1- heptene	760	293	benzeno
40,17	3,30	Acetic acid, chloro-, 3- phenylpropyl ester	837	406	função mista
40,17	6,19	1,2,3,4,4a,9,10,10a- Octabydrophenanthrene (cis)	785	181	benzeno
40,33	4,08	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	916	476	naftaleno
40,33	5,74	Benzene, 1-methyl-3-[(4- methylphenyl)methyl]-	794	173	benzeno
40,50	2,86	Benzene, (1-ethylundecyl)-	859	16	benzeno
40,67	3,60	C2-Naphthalene	945	1829	naftaleno
40,67	3,70	C2-Naphthalene	931	60	naftaleno
40,83	4,53	Benzene, 1,1'-(1,2- ethanedivl)bis-	823	456	benzeno
41,00	3,13	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	910	131	função mista
41,17	3,07	Eugenol	815	45	função mista
41,33	4,11	Naphthalene, 1-propyl-	800	67	naftaleno
41,50	4,30	Naphthalene, 2-(1,1-	845	294	naftaleno
41.67	2.04	Benzene, (1-methvldodecvl)-	886	3144	benzeno
41,83	1,79	Benzene, (1-methyldodecyl)-	778	71	benzeno
42,00	3,42	Sulfone, methyl 4-methylene-2- phenylcyclopentyl	627	16	sulfurado

42,00	3,61	C2-Naphthalene	885	2302	naftaleno
42,00	3,85	Diphenylmethane	828	208	naftaleno
42,00	4,26	Naphthalene, 1-butyl-	821	353	naftaleno
42,00	6,75	Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-	900	614	antraceno
42,17	3,93	C3-Naphthalene	900	6584	naftaleno
42,50	4,51	Benzo[b]thiophene, 2,3-diethyl-	791	168	sulfurado
42,50	7,13	C1-Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro	836	327	benzeno
42,67	4,22	C4-Naphthalene	845	52	naftaleno
42,83	4,33	C4-Naphthalene	768	216	naftaleno
43,00	3,97	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5- methyl-	747	281	sulfurado
43,33	3,89	C3-Naphthalene	934	2262	naftaleno
43,33	4,65	2H-1-Benzothiopyran, octahydro- 3-propyl-	661	137	sulfurado
43 50	3 14	Acetamide, 2-(4-morpholyl)-N-	709	78	sulfurado
40,00	5,14	benzothien-3-vl)-	103	70	Sulfurado
43,67	4,08	C2-biphenyl	813	690	benzeno
43,67	8,18	Pentadecanoic acid, ethyl ester	925	46172	éster
44,00	4,04	C2-biphenyl	859	359	benzeno
44,00	4,22	C4-Naphthalene	801	505	benzeno
44,17	7,32	9-Methyl-S-octahydroanthracene	823	519	antraceno
44,33	8,05	Hexadecanoic acid, methyl ester	887	9222	éster
44,50	3,62	C3-Naphthalene	925	24	naftaleno
44,50	3,64	C3-Naphthalene	935	133	naftaleno
44,83	3,37	Dibenzofuran	903	491	função mista
45,00	3,88	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	876	769	naftaleno
45,33	4,03	C4-Naphthalene	828	1616	naftaleno
45,33	8,66	Hexadecanoic acid, ethyl ester	872	654	éster
45,67	2,90	Butane, 1,1'-thiobis[3-methyl-	580	85	sulfurado
45,67	3,98	C4-Naphthalene	759	614	naftaleno
46,00	3,68	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	754	119	benzeno
46,17	6,05	Bis[2,4-dimethylbenzyl]sulfone	584	45	sulfurado
46,33	4,62	Naphthalene, C3-4-propenyl-, (E)-	758	242	naftaleno
46,50	3,39	Fluorene	895	616	benzeno
46,50	3,86	C4-Naphthalene	848	2184	naftaleno
46,67	9,14	Heptadecanoic acid, ethyl ester	846	9681	éster
46,83	4,14	C3-1,1'-Biphenyl	768	311	benzeno
46,83	4,45	Azulene, 1,4-dimethyl-7-(1- methylethyl)-	804	181	benzeno
47,00	5,59	Azulene, 1,2,3,3a,4,5,6,7- octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-	808	156	benzeno

		methylethenyl)-, [1R-			
		(1à,3aá,4à,7á)]-			
47,17	2,05	2,4-Nonadienal, (E,E)-	821	460	cetona
47,17	4,01	C2-1,1'-Biphenyl	834	1405	benzeno
47,17	6,05	Benzene, 1,1',1''-(1-ethanyl-2- ylidene)tris-	779	118	benzeno
47,67	2,03	2,4-Nonadienal, (E,E)-	812	507	cetona
47,67	3,82	C4-Naphthalene	835	1684	naftaleno
47,83	3,61	Naphthalene, 1,2,3,4- tetramethyl-	807	433	naftaleno
47,83	4,07	C2-Benzene, 1,1'-methylene	762	347	benzeno
48,00	3,03	1H-Phenalene	843	137	benzeno
48,00	3,78	C2-1,1'-Biphenyl	869	1035	benzeno
48,00	8,08	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-	847	136	benzeno
48,17	4,15	4-Propyl-1,1'-diphenyl	759	259	benzeno
48,50	3,41	C1-Fluorene	889	271	benzeno
48,50	4,06	Naphthalene, C3-4-propenyl-, (E)-	790	120	benzeno
48,67	5,36	Benzene, (1,2,2-trimethyl-3- butenyl)-	758	312	benzeno
48,83	3,88	C3-1,1'-Biphenyl	790	515	benzeno
48,83	7,33	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	924	141	éster
48,83	8,94	10-Undecyn-1-ol	807	520	álcool
49,00	3,23	C1-Fluorene	908	19	benzeno
49,00	3,94	C2-Benzene, 4-(phenylmethyl)-	760	757	benzeno
49,00	4,10	Naphthalene, C3-4-propenyl-, (E)-	801	447	naftaleno
49,17	3,01	Tetradecanoic acid	857	351	ác. carboxílico
49,33	6,35	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	935	33609	éster
49,50	2,19	à-Farnesene	762	86	alceno
49,67	3,45	C2-Fluorene	759	135	benzeno
49,67	3,61	C2-Benzene, 1,1'-methylene	790	727	benzeno
50,00	3,36	C2-Fluorene	804	354	benzeno
50,17	3,42	Naphthalene, 1-phenyl-	892	218	naftaleno
50,33	3,22	C2-Fluorene	831	375	benzeno
50,67	3,98	Oxalic acid, pentyl 2-phenylethyl ester	872	41	éster
50,83	3,07	C2-Fluorene	836	156	benzeno
51,50	5,04	2-Morpholinomethyl-1,3- diphenyl-2-propanol	804	388	função mista
51,83	2,68	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	855	593	ác. carboxílico
51,83	3,15	Anthracene, 9,10-dihydro-9,10-	776	141	benzeno
					172

		dimethyl-			
51,83	3,53	5-Heptenoic acid, 6-methyl-4-[(4- methylphenyl) sulfonyl]	597	197	sulfurado
52,33	2,61	Phenanthrene	923	1039	benzeno
53,50	2,90	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	850	182	benzeno
53,67	2,97	Naphthalene, 2-phenyl-	814	48	benzeno
55,17	3,21	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	847	257	benzeno
57,17	3,78	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	801	41	benzeno

¹t_R: tempo de retenação na coluna cromatográfica da primeira dimensão. ²t_{R:} tempo de retenação na coluna cromatográfica da segunda dimensão. Compostos em negrito foram positivamente identificados através do uso de padrões. Sim: valor da similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para o composto e o espectro da biblioteca NIST. S/N: relação sinal/ruído. As condições cromatográficas empregadas estão reportadas no item 3.2.3