

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

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO
DIESEL E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À
ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC×GC/qMS)**

TESE DE DOUTORADO

GABRIELA PEREIRA DA SILVA MACIEL

Porto Alegre, junho 2016.

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

GABRIELA PEREIRA DA SILVA MACIEL

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO
DIESEL É ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À
ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC×GC/qMS)**

Tese apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Doutora em Química

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Porto Alegre, junho de 2016.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO

A presente tese foi realizada pela autora, exceto pelas colaborações às quais foram devidamente citadas nos agradecimentos e no corpo do texto, no período entre março de 2012 a maio de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão e no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em Portugal, sob a co-orientação do Professor Doutor José Manuel Florêncio Nogueira.

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Gabriela Pereira da Silva Maciel

Doutoranda

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a toda a minha
família, em especial ao meu filho João
Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por estar sempre ao meu lado, me protegendo e iluminando o meu caminho.

Ao meu amado filho João Gabriel e ao meu esposo Jeferson pela dedicação, companheirismo e amor incondicional.

À minha família pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Aos membros desta banca e da banca de qualificação por aceitarem o convite e suas valiosas contribuições.

À minha orientadora, Profa. Dra. Elina Bastos Caramão, pelas oportunidades que me foram dadas, pela orientação e acima de tudo pela confiança.

Às Professoras Doutoras Rosângela Jacques e Cláudia Zini, por todo o apoio no grupo de pesquisa.

Aos colegas de laboratório, agradeço a todos, por toda a colaboração e amizade.

À Profa. Dra. Elisabete Machado pela amizade e colaboração no trabalho, principalmente na escrita de artigos.

Ao Prof. Dr. Edilson Benvenuti e sua esposa Profa. Dra. Eliana Weber do Laboratório de Sólidos e Superfície da UFRGS pelo auxílio com as análises texturais do carvão.

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) pela oportunidade de realização do doutorado sanduíche.

À Profa. Dra. Ana Paula Carvalho, pelo apoio, disponibilidade e ótima receptividade do seu Laboratório na FCUL.

Ao Prof. Dr. José Manuel F. Nogueira pela oportunidade, receptividade e orientação na FCUL.

Aos colegas de laboratório Samir, Nuno e, em especial aos brasileiros, Alessandra e Felipe, por todo apoio e amizade em Portugal.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários pela acolhida desde a graduação.

À CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

	PAG
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. OBJETIVOS DESTE TRABALHO	4
1.1.1. Objetivos gerais	4
1.1.2. Objetivos específicos	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 ÓLEO DIESEL	7
2.1.1 Compostos Nitrogenados Presentes no Diesel	8
2.1.2 Legislação Ambiental Brasileira Para o Óleo Diesel: Impacto dos Compostos Nitrogenados nas Emissões	10
2.2 REMOÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS POR ADSORÇÃO	13
2.2.1 Sílica Impregnada com Metais	15
2.2.2 Carvão Ativado	17
2.3 CARVÃO ATIVADO	19
2.4 TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NO DIESEL E A MICROEXTRAÇÃO SORTIVA EM BARRA (BA μ E)	23
2.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NO DIESEL	25
2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	26
2.7 DESAFIOS DESTE TRABALHO	28
3. EXPERIMENTAL	31
3.1 AMOSTRAS E REAGENTES	31
3.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	31
3.2.1 GC/qMS	31
3.2.2 GCxGC/qMS	32
3.3 FLUXOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL	34
3.3.1 Capítulo I: Quantificação de Compostos Nitrogenados na Amostra de Diesel pelo Método de Adição de Padrão e GCxGC/qMS	34
3.3.2 Capítulo II: Extração com Sílica Modificada com Cloreto de Cobre	34
3.3.3 Capítulo III: Microextração com Barra Sortiva contendo Carvão ativado produzido a partir de Biochar de Casca de Arroz	35
4. QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS NA AMOSTRA DE DIESEL PELO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO E GCxGC/qMS	37
4.1 EXPERIMENTAL DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO	37
4.1.1 Preparação das Soluções Padrão para a Curva Analítica	37
4.1.2 Curva de Calibração e Limite de Detecção e Quantificação	38
4.1.3 Precisão	39
4.1.4 Análise do Efeito de Matriz	39
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE DOS COMPOSTOS NITROGENADOS DIRETAMENTE DO DIESEL SEM EXTRAÇÃO PRÉVIA	39
4.2.1 Validação do Método de Adição de Padrão e Análise por GCxGC/qMS	42

4.2.1.1 Linearidade, LOD e LOQ	42
4.2.1.2 Testes de Precisão	45
4.2.1.3 Efeito de Matriz	45
4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	48
5. FRACIONAMENTO EM COLUNA ABERTA DE SÍLICA COM COBRE ADSORVIDO	50
5.1 EXPERIMENTAL DO FRACIONAMENTO	50
5.1.1 Preparação da Solução Padrão para Teste de Recuperação	50
5.1.2 Processo de Impregnação da Sílica	50
5.1.3 Fracionamento em Coluna Aberta	50
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS USANDO SÍLICA IMPREGNADA COM COBRE	51
5.2.1 Teste de Recuperação por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectroscopia de Massas (GC/qMS)	51
5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	55
6. MICROEXTRAÇÃO SORTIVA COM BARRA CONTENDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE <i>BIOCHAR</i> DE CASCA DE ARROZ	57
6.1 EXPERIMENTAL DA MICROEXTRAÇÃO SORTIVA COM BARRA	57
6.1.1 Obtenção do Biochar	57
6.1.2 Preparação do Carvão Ativado	57
6.1.3 Técnicas de Caracterização do Biochar e do Carvão Ativado	59
6.1.3.1 Análise Imediata e Análise Elementar	59
6.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	59
6.1.3.3 pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PZC})	60
6.1.3.4 Isotermas de Adsorção de N ₂	60
6.1.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	61
6.1.4 Adsorção em Fase Líquida	61
6.1.5 Microextração Sortiva em Barras	63
6.1.5.1 Recuperação dos ensaios de microextração	64
6.1.5.2 Validação da Metodologia BAμE-LD/GCxGC-qMS	64
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MICROEXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS COM CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO <i>BIOCHAR</i> DE CASCA DE ARROZ	64
6.2.1 Características Físicas e Químicas dos Carvões	64
6.2.1.1 Análise Elementar, Teor de Umidade e Matéria Volátil	64
6.2.1.2 Análise da Área Superficial e Porosidade do biochar	65
6.2.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
6.2.1.4 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho	75
6.2.1.5 pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PZC})	75
6.2.2 Estudo de Adsorção	77
6.2.3 Microextração Sortiva com Barras (BAμE)	80
6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	84
7. CONCLUSÕES	86
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	89
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
10. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	99
10.1 ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO	99
10.2 APRESENTAÇÃO ORAL EM EVENTO	99
10.3 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO	99
11. ANEXOS	101

LISTA DE FIGURAS

		PAG
Fig. 1	Consumo de energia nos transportes da matriz energética brasileira. Fonte: Balanço Energético Nacional 2015.	7
Fig. 2	Imagem exemplificativa da BAμE.	24
Fig. 3	Esquema ilustrativo do preparo das soluções para o método de adição de padrão.	37
Fig. 4	Exemplo genérico da curva de calibração para o método de adição de padrão.	38
Fig. 5	Diagrama bidimensional do óleo diesel puro (a) e diagrama bidimensional do óleo diesel obtido após adição de padrão 1 mg L ⁻¹ (b).	40
Fig. 6	Diagrama bidimensional mostrando a co-eluição do indol, C1-naftaleno e C1-tetrahidronaftaleno na primeira dimensão e os respectivos espectros de massa.	47
Fig. 7	Cromatograma de íon total (TIC) obtido por análise GC/qMS da mistura de padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos e nitrogenados 100 mg L ⁻¹ , Fração1 (F1), Fração2 (F2) e Fração3 (F3).	52
Fig. 8	Esquema representativo do forno vertical utilizado no processo de pirólise.	57
Fig. 9	Esquema representativo do forno horizontal utilizado na ativação do <i>biochar</i> (a) e ampliação do tubo onde se coloca a barquinha com a amostra (b).	58
Fig. 10	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão ativado (GCA) e biochar (GC2).	66
Fig. 11	Curva de distribuição de mesoporos (BJH) para o carvão ativado.	66
Fig. 12	Curva de distribuição de microporos (DFT) para o carvão ativado.	67
Fig. 13	Curva de distribuição de microporos pelo método de Horvath Kawazoe para o carvão ativado.	67
Fig. 14	Micrografias do biochar com magnificações de 5000X.	69
Fig. 15	Micrografia do biochar obtida no EDS sinalizando as regiões demarcadas para a análise elementar (Ponto 1 e 2).	69
Fig. 16	Análise elementar do biochar por EDS.	70
Fig. 17	Mapeamento elementar da amostra de biochar por EDS.	71
Fig. 18	Micrografias do carvão ativado da casca de arroz com magnificação de 25000X (à esquerda) e magnificação de 5000X (à direita).	71
Fig. 19	Micrografias do carvão ativado da casca de arroz com magnificação de 150000X.	72
Fig. 20	Micrografia do carvão ativado da casca de arroz obtida no EDS sinalizando as regiões da análise elementar (Ponto 1 e 2).	73
Fig. 21	Análise elementar do carvão ativado por EDS.	73
Fig. 22	Mapeamento elementar da amostra de carvão ativado por EDS.	74
Fig. 23	Espectro de infravermelho do carvão ativado.	75
Fig. 24	Gráfico de pH _{pzc} para os carvões não ativado (a) e ativado (b).	77
Fig. 25	Variação da taxa de composto adsorvido com o tempo para os compostos indol, carbazol, acridina e quinolina sobre o carvão	78

	ativado da casca do arroz	
Fig. 26	Curvas de calibração para os compostos nitrogenados no comprimento de onda de 262 nm para a isoquinolina e 256 nm para os demais compostos.	79
Fig. 27	Isotermas de adsorção obtidas a 25 °C após 1 h de contato do carvão ativado com os compostos nitrogenados em diferentes concentrações.	80
Fig. 28	Diagrama de cores (2D) do diesel comercial português (amostra C) com a adição de 0,1 mg L ⁻¹ da mistura de padrões de nitrogenados.	83

LISTA DE TABELAS

		PAG
Tab. I	Análise estatística de regressão linear ($y=ax+b$) dos dados de calibração do método de adição de padrão para a quantificação dos compostos nitrogenados ($n=3$).	43
Tab. II	Figuras de mérito do método de GC×GC/qMS usado para a quantificação dos compostos nitrogenados nas amostras de óleo diesel brasileiro ($n=3$).	44
Tab. III	Comparação estatística das inclinações da curva de calibração pelo método de adição de padrão e pela curva de calibração de padrões externos.	46
Tab. IV	Características dos padrões usados e resultados dos testes de recuperação (%) dos compostos monitorados na mistura de padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos e nitrogenados.	53
Tab. V	Resultados da análise de regressão ($y=ax+b$) das curvas de calibração do método de adição de padrão e da microextração dos compostos nitrogenados para amostra C ($n=3$).	82
Tab. VI	Figuras de mérito do método GC×GC/qMS usado para quantificação de compostos nitrogenados da amostra C ($n=6$).	82
Tab. VII	Concentração inicial e concentração após a microextração dos compostos nitrogenados na amostra C.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

¹**D**: Primeira dimensão

²**D**: Segunda dimensão

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BA μ E: Microextração com barra sortiva (*do inglês Bar Adsorptive Microextraction*)

BA μ E-LD/GC \times GC-qMS: Microextração sortiva com barras seguida da dessorção líquida e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao espectrômetro de massas (*do inglês Bar Adsorptive Microextraction, followed by Liquid Desorption and analysis by Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography coupled to a Quadrupole Mass Spectrometry Detector*)

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

DCM: Diclorometano

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (*do inglês Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

EGR: *Exhaust Gas Recirculation*

FAO: *Food And Agriculture Organization of the United Nations*

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GC/qMS: Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar (*do inglês Gas Chromatography –Quadrupole Mass Spectrometry*)

GC \times GC: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (*do inglês Two-dimensional Gas Chromatography*)

GC \times GC/qMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente associada a Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar (*do inglês Two-dimensional Gas Chromatography/quadrupole Mass Spectrometry*)

GC \times GC/TOFMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo (*do inglês Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography coupled to Time of Flying Mass Spectrometry*)

GC \times GC-NCD: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Quimiluminescência de Nitrogênio (*do inglês Two-dimensional Gas Chromatography coupled to Nitrogen Chemiluminescence Detector*)

GCxGC-NPD: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de nitrogênio e fósforo (do inglês *two-dimensional gas chromatography coupled to Nitrogen-Phosphorus Detector*)

HDS: Hidrodessulfurização (do inglês *hydrodesulfurization*)

HPA: Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

m/z: Razão massa/carga

MP: Materiais Particulados

MS: Detector de Espectrometria de Massa (do inglês *Mass Spectrometry Detector*)

Mt CO₂-eq: Milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente

NCD: Detector de Quimiluminescência de Nitrogênio (do inglês *Nitrogen Chemiluminescence Detector*)

NOx: Óxidos de nitrogênio (do inglês *Nitrogen Oxides*)

NPD: Detector de Nitrogênio e Fósforo (do inglês *Nitrogen-Phosphorus Detector*)

pH_{PZC}: pH no Ponto de Carga Zero (do inglês *Point of Zero Charge*)

PRONCOVE: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

S-10: Diesel com teor máximo de 10 mg L⁻¹ de enxofre

S-50: Diesel com teor máximo de 50 mg L⁻¹ de enxofre

SAM: Método de Adição de Padrão (do inglês *Standard Addition Method*)

SCR: Redução Catalítica Seletiva (do inglês *Selective Catalytic Reduction*)

SOx: Óxidos de enxofre (do inglês *Sulfur Oxides*)

TSC: Termo de Ajustamento de Conduta (do inglês *Conduct Setting Term*)

UV-VIS: Espectrometria de Ultravioleta Visível (do inglês *Ultraviolet-visible Spectrophotometry*)

RESUMO

Embora os compostos nitrogenados estejam presentes em baixas concentrações no diesel, eles têm papel relevante na qualidade deste produto. Neste estudo, um método cromatográfico bidimensional foi desenvolvido para a identificação e quantificação de compostos nitrogenados em amostras de diesel, com a quantificação realizada usando o método de adição de padrão. Usou-se primeiramente a análise do diesel com adição de padrão, sem qualquer fracionamento prévio, obtendo resultados satisfatórios (linearidade entre $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{LOD} < 0,06 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{LOQ} < 0,16 \text{ mg L}^{-1}$). Posteriormente, testou-se 2 métodos de extração dos compostos nitrogenados. O primeiro usando sílica impregnada com cobre como fase estacionária e outro em especial, usando carvão ativado gerado na pirólise da casca de arroz como adsorvente em barra sortiva, o qual apresentou resultados mais promissores, com coeficientes de correlação $> 0,996$, $\text{LOD} < 0,00045 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{LOQ} < 0,00137 \text{ mg L}^{-1}$, desvio padrão relativo (RSD) $< 3,5\%$ para a precisão e $< 6,0\%$ para reprodutibilidade e recuperação média em torno de 91% (para o carbazol). Os dois métodos foram validados e aplicados a amostras de diesel comercial. A técnica de extração com barra sortiva (BA μ E-LD/GC \times GC-qMS) contendo carvão ativo derivado da biomassa apresentou baixos limites de detecção e quantificação, alta precisão e recuperações dentro dos padrões normais para este tipo de amostra. Este é o primeiro trabalho com a análise de nitrogenados em diesel por GC \times GC sem fracionamento prévio e também a primeira aplicação da BA μ E-LD/GC \times GC-qMS usando carvão ativado derivado de biomassa, em uma amostra não aquosa. Desta forma abre-se uma grande gama de aplicações para esta técnica.

ABSTRACT

Although the N-compounds can be presented at low concentrations in diesel, they play an important role in the quality of this product. In this study, a two-dimensional chromatographic method was developed for the identification and quantification of N-compounds in diesel samples with standard addition method. Firstly, the diesel samples were analyzed without prior treatment, only adding standards, obtaining satisfactory results (linearity between 0.05 mg L⁻¹ and 2.0 mg L⁻¹ and LOD < 0.06 and LOQ < 0.16 mg L⁻¹). Later, two extraction techniques of N-compounds were tested. The first using silica impregnated with copper as the stationary phase and one in particular using activated carbon generated in the pyrolysis of rice husk as adsorbent in bar adsorptive, which presented more promising results, with correlation coefficients higher than 0.996, LOD < 0.00045 mg L⁻¹ and LOQ < 0.00137 mg L⁻¹, relative standard deviation (RSD) < 3.5% for accuracy and < 6.0% for reproducibility and the average recovery was around 91% (for carbazole). Both methods were validated and applied to commercial diesel fuel samples. The microextraction technique with sorptive bar (BA μ E-LD/GC \times GC-qMS) containing activated carbon derived from biomass showed low LOD and LOQ, high precision and recoveries within the normal standards for this type of sample. This work is the first on N-compounds analysis in diesel using GC \times GC without prior fractionation and the first application of BA μ E-LD/GC \times GC-qMS using activated carbon derived from biomass, in a nonaqueous sample. Thus, it opens up a wide range of applications for this technique.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os compostos nitrogenados ocorrem naturalmente em amostras de petróleo e seus produtos derivados. Apresentam-se, quase que em sua totalidade, na forma orgânica e são classificados em básicos e não-básicos (neutros).¹ Os compostos nitrogenados com anéis piridínicos, como as benzoquinolinas, quinolinas e acridinas são classificados como compostos nitrogenados básicos. O grupo dos compostos nitrogenados neutros é formado por compostos que possuem anéis pirrólicos, tais como indóis e carbazóis.

Embora os compostos nitrogenados estejam presentes em baixas concentrações (normalmente abaixo de 50 mg L^{-1})² eles têm papel relevante na qualidade dos derivados de petróleo, podendo afetar a estabilidade dos combustíveis com a formação de gomas durante a estocagem e possíveis danos nos motores dos automóveis. Os compostos nitrogenados podem também ocasionar o envenenamento dos catalisadores dos veículos contribuindo para a formação de compostos policíclicos aromáticos nitrogenados³ e de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a combustão incompleta destes combustíveis.⁴

Os veículos a diesel são uma parte importante do setor de transporte, nomeadamente para o transporte de cargas, sendo a fumaça eliminada dos escapamentos dos motores um dos maiores contribuintes para a poluição atmosférica. Como consequência, as especificações técnicas dos combustíveis estão cada vez mais rigorosas em relação ao controle das emissões veiculares sobretudo dos compostos sulfurados.⁵

A presença de compostos nitrogenados em derivados de petróleo tem influência negativa no processo tradicional da eliminação de enxofre, conhecido como hidrodessulfurização (HDS), pois devido à sua natureza química, os compostos nitrogenados são adsorvidos nos sítios ácidos do catalisador causando o respectivo envenenamento durante o processo.^{2, 6, 7} Por essa razão, e também pela emissão de poluentes, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas buscando-se formas de extrair compostos nitrogenados dos produtos derivados do petróleo e vários métodos de isolamento de compostos nitrogenados são descritos na

literatura.^{2, 6, 7, 8, 9, 10, 11} Muitos destes métodos utilizam separação com coluna cromatográfica aberta^{2, 6, 11, 12} com o uso de um grande volume de solvente e materiais adsorventes caros utilizados como fase estacionária, além de longos tempos de separação.

Atualmente os processos de adsorção têm sido amplamente investigados para a remoção dos compostos nitrogenados no diesel.^{10, 13, 14, 15} O desenvolvimento de sólidos capazes de adsorver seletivamente compostos nitrogenados em presença de compostos aromáticos é o grande desafio para o desenvolvimento de processos de adsorção efetivos para remoção de contaminantes das frações de petróleo. Neste sentido, o aproveitamento de resíduos agrícolas, como por exemplo, a casca de arroz, disponível em abundância nos países produtores de arroz parece ser uma alternativa economicamente viável, na produção de adsorventes de baixo custo e com elevado desempenho.

A casca de arroz geralmente é queimada em campos abertos, e esta prática além de desperdiçar energia provoca um grave problema ambiental. Como relatado em estudos anteriores,^{16, 17, 18} a pirólise é uma opção interessante na valorização da casca de arroz com a produção de carvão (*biochar*) rico em sílica^{19, 20} que, após ativação química ou física, apresenta elevada porosidade e área superficial efetiva.^{21, 22, 23, 24} Essas características tornam este material atrativo e alternativo como adsorvente em processos de remoção dos compostos nitrogenados do diesel e também com potencial analítico, como, por exemplo, em barras sortivas usadas em laboratório para extrair e analisar cromatograficamente os compostos nitrogenados.

O uso de biossorventes em técnicas de microextração usando barras sortivas em solução²⁵ é um sistema analítico miniaturizado que utiliza pequena quantidade de solventes orgânicos, poucas etapas e possibilita a extração de várias amostras concomitantemente em tempo reduzido. No desenvolvimento de métodos para isolar e concentrar compostos nitrogenados, ressaltam-se os processos de fracionamento em coluna cromatográfica aberta e extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*). No entanto, na SPE se considera apenas a área superficial da fase extratora em contato com a amostra, ou seja, os analitos são retidos em determinadas regiões da fase, enquanto que na microextração sortiva com barras

todo o adsorvente encontra-se em contato com a amostra e está envolvido no processo de extração.²⁶

A especiação de compostos nitrogenados em diesel apresenta grande dificuldade analítica fundamentalmente devido à baixa concentração que geralmente se encontram e também a complexidade deste tipo de matriz. A análise destes compostos é geralmente realizada por métodos cromatográficos e sua determinação quantitativa é bastante dificultada. O método de adição de padrão (SAM, do inglês *Standard Addition Method*) é recomendado para a análise de amostras com matrizes complexas,²⁷ em que o efeito da matriz afeta o sinal analítico,²⁸ e pode causar alguns erros nas medidas das concentrações com o uso de uma curva de calibração com padrão externo.²⁹

Com vistas à necessidade de novos métodos de quantificação e extração de compostos nitrogenados, bem como o desenvolvimento de novos sólidos adsorventes, foi realizada no presente trabalho uma investigação preliminar do uso da sílica impregnada com cobre como fase estacionária em coluna aberta miniaturizada para a separação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dos compostos nitrogenados, bem como a separação dos compostos nitrogenados em duas frações: básica e neutra. Paralelamente a estes estudos, usando-se cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas (GC×GC/qMS), estudou-se um método para a quantificação dos compostos nitrogenados em amostras de diesel brasileiro sem pré-tratamento, pelo método de adição de padrão e curva de calibração com padrão externo e o efeito de matriz pode ser verificado. Posteriormente, foi investigada a capacidade adsortiva do biochar obtido a partir da pirólise da casca do arroz para a extração de compostos nitrogenados presentes no diesel comercial.

1.1. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo estudar métodos de extração e quantificação para as principais classes de compostos nitrogenados usualmente presentes no diesel.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia para a análise direta de alguns compostos nitrogenados no diesel usando GC×GC/qMS sem fracionamento prévio;
- Quantificar os compostos nitrogenados alvo em amostras de diesel comercial por GC×GC/qMS pelo método de adição de padrão e verificar o efeito de matriz;
- Desenvolver uma fase extratora contendo cobre impregnado termicamente sobre sílica para a separação dos compostos nitrogenados e utilizar como fase estacionária em fracionamento com coluna aberta;
- Estudar a separação e a recuperação dos compostos nitrogenados em solução padrão após fracionamento com coluna aberta, fazendo uso da cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS);
- Caracterizar o *biochar* da pirólise da casca do arroz e avaliar a adsorção de compostos nitrogenados em meio orgânico;
- Estudar a cinética de equilíbrio do processo de adsorção;
- Utilizar o *biochar* como fase adsorvente em técnica estática de microextração, usando microextração sortiva em barra (BA μ E, do inglês *Bar Adsorptive Microextraction*);
- Verificar a capacidade de remoção dos compostos nitrogenados alvo no diesel através da BA μ E;
- Quantificar os compostos nitrogenados alvo de uma amostra de diesel comercial utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector quadrupolar de espectrometria de massas (GC×GC/qMS).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo destilado entre 180 °C a 350 °C, constituído basicamente por hidrocarbonetos, que contém tipicamente entre 8 e 21 átomos de carbono por molécula. O diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos saturados (principalmente parafinas e cicloparafinas), hidrocarbonetos aromáticos (naftenos e alquilbenzenos) e em baixas concentrações, por compostos que contém heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio.^{30, 31}

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel), empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões.³² Dentre os combustíveis utilizados no setor de transporte, o óleo diesel é o combustível mais utilizado, englobando 45,2% do total do consumo nacional, conforme mostra **Figura 1**. De acordo com o Balanço Energético Nacional (2015),³³ o consumo chegou a 48.372 x 10³ m³ em 2014, sendo o maior dos últimos dez anos.

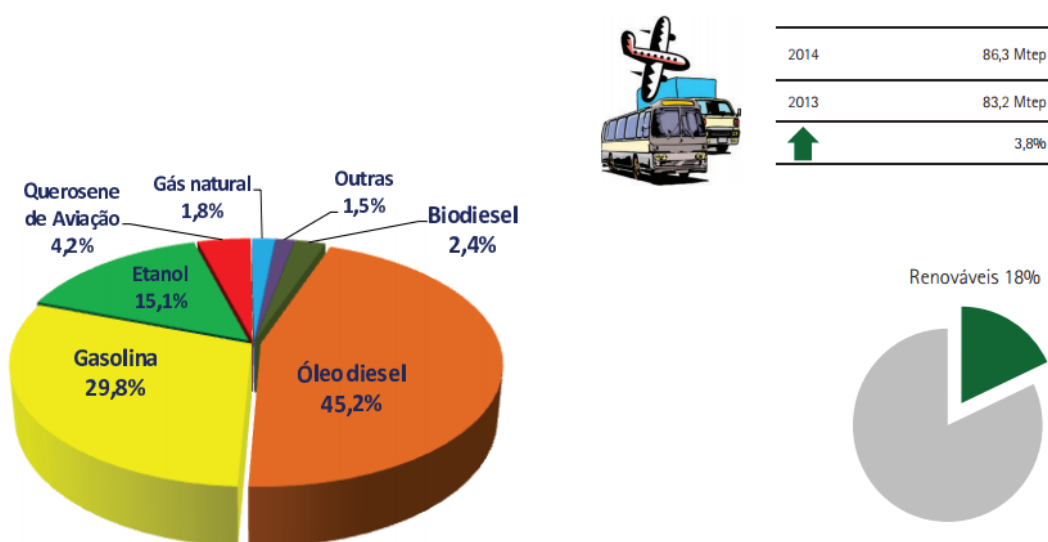


Figura 1. Consumo de energia nos transportes da matriz energética brasileira.

Fonte: Balanço Energético Nacional 2015.³³

2.1.1 Compostos Nitrogenados Presentes no Diesel

Compostos nitrogenados heterocíclicos ocorrem naturalmente em amostras de petróleo e produtos de refino. No diesel, os compostos nitrogenados podem ser separados em compostos básicos e não básicos. Piridinas, quinolinas, certos pirróis substituídos e benzoquinolinas, particularmente as alquiladas, têm sido reconhecidos como as principais classes de contaminantes básicos, enquanto indóis e carbazóis são considerados contaminantes não básicos. Laredo et al.³⁴ em seus estudos observaram que os compostos nitrogenados não básicos (indol e carbazol) representam cerca de 70% dos compostos nitrogenados no óleo diesel. Esses indóis são produzidos pelo craqueamento incompleto e não seletivo de compostos nitrogenados de alta massa molecular como os benzocarbazóis e os dibenzocarbazóis. Embora, os compostos nitrogenados estejam presentes em baixas concentrações eles têm papel relevante na qualidade dos derivados de petróleo.

A presença de compostos nitrogenados em derivados de petróleo tem influência negativa no processo tradicional da eliminação de enxofre, conhecido como hidrodessulfurização (HDS), pois os compostos nitrogenados competem com compostos sulfurados elevando substancialmente o consumo de hidrogênio e a pressão de operação e, também devido à sua natureza química, se adsorvem nos sítios ácidos do catalisador causando o respectivo envenenamento. Além disso, as degradações do óleo diesel geralmente estão associadas à presença e à quantidade de compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, que desenvolvem alterações nas características físicas ou químicas, tais como: alterações na cor, na viscosidade ou na composição durante a estocagem do combustível.³

O primeiro indicativo da alteração de qualidade do óleo diesel pode ser dado pela modificação da cor, em virtude da reação catalisada por ácidos e por espécies aromáticas oxigenadas, como a fenalenona (produto da auto-oxidação do fenaleno, e seus derivados) com os compostos heterocíclicos nitrogenados (da classe dos indóis) originando os indolfenalenos, compostos solúveis no combustível e que são os verdadeiros precursores responsáveis pela degradação de cor.³⁵

O óleo diesel para consumo, após os processos de hidrotreatamento, é bem mais estável que o diesel sem hidrotreatamento. Entretanto, o nitrogênio é um dos compostos mais complexos e difíceis de serem removidos durante os processos de refino. Os compostos denominados refratários são mais difíceis de serem eliminados nos processos de hidrotreatamento, dentre eles os carbazóis di e tri substituídos³⁴ e, portanto, se apresentam em maior quantidade no produto final, gerando assim um combustível pouco estável. A formação de compostos insolúveis durante a estocagem é normalmente associada a altos teores de nitrogênio no diesel. A formação de gomas e sedimentos é um problema que ocorre eventualmente, mas, diante da utilização de petróleos cada vez mais variados, pesados e com maiores teores de nitrogênio, esse tipo de problema está se tornando cada vez mais presente. No entanto, não podemos associar a degradação do produto com apenas a quantidade de nitrogênio no petróleo cru, devemos considerar que a oxidação do combustível ocorre ao longo do tempo, desde que se inicia a estocagem até o momento do consumo final e por isso, cuidados especiais devem ser tomados para que o combustível não seja contaminado por agentes externos.^{3, 35} Algumas vezes, o combustível é estocado em sistemas de armazenamento antigos, alguns sem rotinas rígidas de manutenção, tais como, a simples drenagem periódica da água que se forma no lastro dos tanques. Do ponto de vista biológico, a presença de água no sistema, propicia condições ideais para o crescimento de populações microbianas.³⁶ A entrada de água pode ocorrer de diferentes maneiras, carregada pelo combustível, pela condensação do ar nas paredes, entrada pelos respiros e durante a lavagem dos tanques. Assim que o combustível é estocado começa, naturalmente o processo de contaminação por microrganismos presentes no ambiente, principalmente através da poeira, água e ar contaminados, e ao encontrar condições favoráveis ao seu crescimento e tempo de residência suficiente, produzirá a biomassa deteriorogênica tão indesejada.³⁷

Portanto, a determinação da concentração de nitrogênio total e de enxofre total não é suficiente para que se tenha o entendimento dos mecanismos de formação de goma e deterioração do diesel. Para que se possa compreender esses mecanismos, bem como para minimizar a possibilidade de envenenamento do catalisador automotivo ou reações secundárias em motores é necessário ter

métodos analíticos cada vez mais sensíveis e seletivos para a identificação e quantificação dos compostos nitrogenados nos combustíveis.

2.1.2 Legislação Ambiental Brasileira Para o Óleo Diesel: Impacto dos Compostos Nitrogenados nas Emissões

O óleo diesel por ser um combustível fóssil, durante a combustão interna do motor, libera poluentes como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SOx) e óxidos de nitrogênio (NOx) que são nocivos à saúde e também contribuem para a degradação do meio ambiente.³⁸

Em 2014, o total de emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira atingiu 485,2 milhões de toneladas métricas (Mt) de dióxido de carbono equivalente (Mt CO₂-eq), sendo a maior parte (221,9 Mt CO₂-eq) gerada no setor de transportes.³³ A concentração de CO₂-eq é usada para comparar as emissões de diversos gases de efeito estufa baseado na quantidade de dióxido de carbono que teria o mesmo potencial de aquecimento global. As emissões são medidas em toneladas métricas de CO₂ em um certo período de tempo (normalmente 100 anos). Por exemplo, o potencial de aquecimento do óxido nitroso (N₂O) é 298, ou seja, 1 milhão de toneladas métricas de óxido nitroso equivalem a emissão de 298 milhões de toneladas métricas de dióxido de carbono.

Os compostos de nitrogênio são convertidos a NOx, durante a combustão do diesel. Esses óxidos de nitrogênio contribuem para a formação da chuva ácida e para a formação do *smog* fotoquímico, uma névoa densa que contém substâncias poluentes.³⁸ O *smog* fotoquímico ocorre em cidades muito populosas, em grandes centros urbanos, cujas atividades, principalmente a grande quantidade de veículos movidos por motores de combustão interna, liberam elevada quantidade de poluentes para a atmosfera. Na atmosfera, os óxidos de nitrogênio podem reagir com o oxigênio sob ação da luz do sol, formando moléculas de gás ozônio (O₃).³⁹ Assim, o *smog* fotoquímico possui os óxidos de nitrogênio e o ozônio como principais poluentes, além de hidrocarbonetos originados dos combustíveis fósseis.

A crescente preocupação mundial com a redução das emissões atmosféricas dos motores a diesel requer o uso de novas tecnologias, como a criação de sistemas avançados de injeção de combustível, com filtros cada vez mais restritivos e, portanto, demandam o desenvolvimento de combustíveis cada vez mais limpos.⁴⁰

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão que regulamenta e define as especificações do óleo diesel no Brasil. O Brasil vem acompanhando a tendência mundial com relação à redução do teor de enxofre nos combustíveis, uma vez que nos países desenvolvidos, as concentrações de enxofre no diesel são muito baixas, há décadas.³⁸⁻⁴⁰

O enxofre é um dos principais elementos indesejáveis no óleo diesel, pois durante a combustão, são formados óxidos de enxofre, tais como o SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre) que são compostos com ação corrosiva. O trióxido de enxofre em contato com a água leva a formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), que além de ser poluente e altamente corrosivo, contribui na formação da chuva ácida e também envenena o conversor catalítico no tratamento dos gases de exaustão.³⁹

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), que visa à redução das emissões de poluentes pelos automóveis e veículos, foi criado pelo Governo Federal Brasileiro em 1986. Desde então, de forma gradativa, foram estabelecidos limites máximos de emissões, bem como exigências tecnológicas para os motores a diesel e a quantidade máxima permitida de enxofre no combustível.

O biodiesel passou a ser adicionado ao diesel desde maio de 2006. A partir de julho de 2014 todo óleo diesel automotivo comercializado no país recebe a adição de 7% de biodiesel. Atualmente, são comercializados no mercado Brasileiro apenas duas versões de óleo diesel conforme o teor máximo de enxofre, o Diesel S10 (10 mg L⁻¹) e S500 (500 mg L⁻¹), definidos pela Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013. Desde 1º de janeiro de 2014 a comercialização dos combustíveis diesel S1800 e S50 estão proibidos no Brasil.

A PROCONVE-7, criada pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) incentiva a utilização do Diesel S-10. Este combustível de última geração

já é utilizado na Europa e nos Estados Unidos. O Brasil com a comercialização do S-10 se alinha em qualidade aos países mais avançados.

O S-10 foi criado para substituir o S-50 que entrou no mercado em 2012, desencadeado por um TSC (Termo de Ajustamento de Conduta), acordo judicial assinado em 2008, para reduzir drasticamente a poluição atmosférica. Visto que este combustível possui menos compostos de enxofre, é menos poluente que o S-50. Também reduz até 98% das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx). Possui o número de cetano de 48, superior a 46 do S-50 e os 42 do S-500, garantindo uma redução de fumaça branca.

O Diesel S-10 diminui a formação de depósitos e a ocorrência de desgastes no motor e, por ter menor quantidade de enxofre, aumenta a durabilidade. Por outro lado, devido à menor emissão de material particulado em contato com o calor e umidade, diminui o risco de corrosão de peças e de boa parte do motor. Além disso, o desempenho do motor dos veículos é melhor com o uso do diesel S-10, pois ele passa por um refino diferenciado, aumentando o indicador de cetano, melhorando a qualidade de ignição, a queima do combustível e a partida a frio, aumentando assim, a vida útil dos óleos lubrificantes.

Todos os veículos a diesel (velhos ou novos) podem rodar com o S-10. Entretanto, aqueles com tecnologia Euro-5, motor mais potente e mais econômico, que está em vigor na Europa e representa a quinta etapa de diminuição progressiva de emissão de gases, deverão abastecer somente com S-10. Os caminhões antigos fabricados antes de 2012 também podem usar o Diesel S-10 e nenhuma adequação é necessária, mas os benefícios ambientais serão menores quando comparados com os que veículos P7 proporcionam (veículos com motores nacionais ou importados que funcionem dentro dos limites de emissões permitidos pela PRONCOVE-7) e até mesmo nulos no caso de veículos muito antigos.³⁹

No entanto, tendo em vista que a frota de veículos mais que triplicou nos últimos anos e que a tendência é continuar crescendo, a quantidade de emissões de poluentes aumenta proporcionalmente à quantidade de veículos circulando e, com isso, os efeitos benéficos da medida são reduzidos drasticamente. Segundo o PRONCOVE, níveis maiores de redução são muito difíceis de alcançar sem que haja a implementação de novas tecnologias.⁴⁰

Algumas mudanças tecnológicas desenvolvidas com o objetivo de reduzir a emissão de NOx estão sendo empregadas atualmente. A tecnologia na qual o gás de escapamento retorna à admissão, reduzindo a temperatura da combustão devido a menor concentração de oxigênio e, como consequência, menor emissão de óxido de nitrogênio (NOx) é denominada Recirculação do Gás da Exaustão ou EGR (do inglês *Exhaust Gas Recirculation*).

Outra tecnologia utilizada é chamada Redução Catalítica Seletiva ou SCR (do inglês *Selective Catalytic Reduction*) que neutraliza a geração de NOx a partir da pulverização no gás de escapamento de um reagente líquido a base de ureia (o *Arla 32*), ocorrendo uma reação química no catalisador que transforma o óxido de nitrogênio em nitrogênio e vapor d'água.³⁴ No entanto, como ocorrem variações individuais das condições dos veículos, a quantificação da eficiência desses processos é dificultada. Nos últimos anos processos alternativos de remoção de compostos nitrogenados vêm sendo estudados a partir da extração desses contaminantes antes da queima. Neste contexto, os processos de adsorção têm sido amplamente investigados para a remoção dos compostos nitrogenados^{10,13-15} no diesel, para atender às exigências e especificações dos órgãos governamentais, que estão cada vez mais rigorosas em relação às emissões veiculares.

2.2 REMOÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS POR ADSORÇÃO

A adsorção é um processo heterogêneo de transferência de massa em que moléculas de uma mistura gasosa ou líquida (fase fluída) são retidas, através de interações físicas ou químicas, na superfície de uma fase sólida. O fenômeno da adsorção é explicado com base em dois tipos de interação: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A distinção pode ser basicamente atribuída à natureza e intensidade das interações que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e as moléculas que compõem a fase fluída (adsorvato).⁴¹

A adsorção física ocorre, principalmente, a baixas temperaturas, de modo rápido, reversível e exotérmico.⁴²⁻⁴⁴ As moléculas podem ser adsorvidas sobre moléculas do fluido que já estão sobre o sólido, podendo ter várias camadas de

moléculas. Este tipo de adsorção não altera as propriedades dos materiais (adsorbato e adsorvente).

A adsorção química (quimissorção ou adsorção ativa) ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e o sólido adsorvente. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre a troca efetiva de elétrons entre as moléculas do meio e as do sólido, o que altera a estrutura eletrônica das moléculas quimissorvidas, tornando-as extremamente reativas, além da liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Este tipo de adsorção tende a alterar as propriedades das substâncias envolvidas, formar uma única camada sobre a superfície sólida e o processo de adsorção pode ser irreversível. Comumente, as interações presentes na adsorção física também estão presentes quando ocorre adsorção química. Por isso, é mais adequado descrever o processo de adsorção química como uma combinação desses dois tipos de interação. ⁴²⁻⁴⁴

A adsorção apresenta uma alta seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético ^{42, 45} quando comparada com outros processos de separação.

O fenômeno de adsorção depende muito do sólido que será usado como adsorvente. Os adsorventes apresentam certas propriedades que os tornam mais adequados para determinadas aplicações e por isso, a sua escolha torna-se uma etapa importante nos processos de adsorção. A principal característica dos adsorventes é a chamada área superficial, quanto maior essa área superficial, maior será a capacidade do material em adsorver moléculas. Um bom adsorvente deve ter uma área superficial elevada, esta característica é função do tamanho, da forma das partículas e da porosidade do material. ⁴⁶

Muitas pesquisas envolvendo processos de adsorção vêm sendo realizadas para a remoção de compostos nitrogenados do diesel e várias famílias de sólidos adsorventes têm sido estudadas, tais como aluminas, sílica-aluminas, argilas, zeólitas, carvões ativados e sílicas impregnadas com metais de transição. ^{11, 13-15, 47}

2.2.1 Sílica Impregnada com Metais

A sílica gel amorfa é um dos adsorventes mais estudados, com uma variedade de utilidades. Apresenta grande facilidade de formar ligação covalente simples na superfície o que faz com que a sílica desperte enorme interesse nos estudos de adsorção.

A reatividade tanto da sílica gel amorfa propriamente dita, como de outros polímeros contendo sílica em suas superfícies, está associada à alta concentração de grupos silanóis Si-OH, os quais são centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas, com o objetivo de modificar a superfície e o interior dos poros. Esses grupos silanóis se comportam como ácidos fracos de Brønsted – Lowry, cuja acidez exibe um pka próximo a 7, sendo responsáveis pela reatividade da sílica ⁴⁶ e desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes.

Em amostras de petróleo e seus derivados, a sílica é estudada em diferentes métodos de fracionamento. ⁴⁷⁻⁴⁹ O aumento da seletividade e do poder de resolução da sílica para uma mistura complexa pode ser obtido pela adição de impregnantes ao adsorvente. Neste contexto, o uso de aditivos como íons metálicos, a partir do emprego de sais inorgânicos, com destaque para sais de cobre, níquel e tálio, ⁵⁰ tem se mostrado bastante útil na separação de compostos orgânicos insaturados. ⁵¹

O processo de impregnação tem sido muito usado e consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, com o objetivo de decompor o sal, depositando, assim, os íons metálicos em toda a superfície do suporte. O suporte poderá ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação à solução do impregnante e em relação à temperatura de trabalho. A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias; porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser calcinado. ⁵²

Os metais que podem formar fortes ligações por complexação- π são aqueles que possuem orbitais \underline{s} vazios e disponibilidade nos orbitais \underline{d} para receberem

densidade eletrônica.⁵³ Assim, o cobre é um dos metais de transição mais comuns, usado para interagir com moléculas aromáticas nitrogenadas por complexação- π .

As interações entre os compostos orgânicos insaturados com os íons metálicos impregnados no adsorvente têm a seguinte ordem de prioridade: formação de complexos com ligações insaturadas, interações com grupos funcionais polares que contêm heteroátomos hidrogenados (OH, NH₂ e CO₂H), e interações com outros grupos polares. Compostos com ligações múltiplas conjugadas e com maior densidade eletrônica nestas ligações tendem a formar os complexos mais estáveis e, portanto, possuem maior afinidade pela fase estacionária. Por outro lado, os compostos com ligações múltiplas isoladas, e que possuem maior restrição estérica e menor densidade eletrônica, tendem a ser menos retidos que os primeiros.⁵⁴

Koriakin et al.⁵⁵ estudaram as propriedades de adsorção da sílica mesoporosa modificada com lítio para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados em resíduo de diesel após o processo de hidrodessulfurização. O combustível continha cerca de 430,2 mg Kg⁻¹ de compostos sulfurados e aproximadamente 271,3 mg kg⁻¹ de compostos nitrogenados, um certo nível de hidrocarbonetos aromáticos, e uma pequena quantidade de metais. Foi estudado o efeito da área superficial, tamanho de poros e temperatura sobre o equilíbrio de adsorção, cinética e a recuperação dos compostos nitrogenados e sulfurados. A capacidade de adsorção de compostos nitrogenados em uma temperatura de 15 °C foi maior para o adsorvente com menor tamanho de poro e a quantidade de compostos sulfurados adsorvidos foi considerada negligenciável em ambos os adsorventes. A adsorção dos compostos nitrogenados foi mais rápida no adsorvente com poros menores. A 45 °C a quantidade adsorvida de compostos nitrogenados foi equivalente à quantidade adsorvida a 15 °C, e certa quantidade de compostos sulfurados foi adsorvida, apesar de ser menor que a dos compostos nitrogenados provavelmente devido ao impedimento espacial e a competitividade dos compostos. Além das diferentes tendências na taxa de adsorção a 15 e 45 °C Koriakin et al.⁵⁵ também observaram a adsorção de diferentes tipos de compostos nitrogenados devido às diferentes taxas de difusão das moléculas. Esta conclusão implica que as moléculas que interagem fortemente com sítios polares podem ser adsorvidas a uma temperatura mais elevada. Os tamanhos das moléculas em compostos nitrogenados

e sulfurados lhes permitem penetrar nos poros menores e sua afinidade de adsorção é relativamente fraca, independente da temperatura aplicada. Outros tipos de moléculas podem ser adsorvidas em adsorventes com poros maiores a temperaturas mais elevadas. Os adsorventes foram facilmente regenerados e, por conseguinte, os autores relatam que é possível se obter um processo contínuo e cíclico para tratamento de combustíveis.

2.2.2 Carvão Ativado

Alguns carvões ativados são considerados adsorventes promissores para a remoção dos compostos nitrogenados em derivados de petróleo devido à sua elevada capacidade de adsorção e boa regenerabilidade.

Em geral, o desempenho da adsorção dos carvões está correlacionado com as suas propriedades físico-químicas, principalmente a estrutura porosa e a natureza química da superfície. A superfície química de um carvão ativado depende essencialmente do seu conteúdo em heteroátomos e, principalmente, do teor de oxigênio funcional. A superfície do carvão ativado pode apresentar grupos funcionais tanto de caráter ácido, como de caráter básico. A presença destes grupos funcionais irá determinar a carga da superfície e a sua hidrofobicidade. Deste modo, quando um carvão é imerso numa solução aquosa, desenvolve uma carga superficial que resulta da dissociação dos grupos superficiais ou da adsorção de íons da solução. Portanto, o pH de uma mistura aquosa de carvão constitui um bom indicador da natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.^{56, 57}

No processo de fisissorção em fase gasosa, a estrutura microporosa pode desempenhar o papel mais importante, ao passo que para a adsorção seletiva em fase líquida, a natureza química da superfície pode determinar o desempenho da adsorção. Alguns estudos têm mostrado que carvões ativados podem ter capacidades de adsorção mais elevadas que alumina,^{58, 59} sílica gel⁵⁸ e outros adsorventes, para os compostos nitrogenados.

O carvão ativado vem se destacando nos últimos anos devido à flexibilidade que este material apresenta quanto às suas propriedades texturais. Outra característica importante do carvão ativado é a sua habilidade em ancorar

covalentemente grupos funcionais em sua superfície, tais como carboxilas, hidroxilas, etc., possibilitando materiais com diferentes características químicas superficiais.⁶⁰

A vantagem da presença de grupos ácidos na superfície do carvão para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados por interações específicas do tipo ácido/base ou do tipo polar foi observado por Ania et al.^{60, 61} e confirmado mais tarde por outros pesquisadores^{62, 63} os quais verificaram que uma maior polaridade da superfície do carvão favorece a remoção de compostos nitrogenados.

Veiga-Merino et al.¹⁴ estudaram a remoção de compostos nitrogenados em combustíveis utilizando três materiais comerciais: selexorb® CDX (CDX), sílica gel (SG) e carvão ativado VG-077 (VG-077). A capacidade de adsorção (qm- quantidade molar do composto nitrogenado por grama de adsorvente) para compostos nitrogenados não básicos (indol e carbazol) foi mais elevada para o carvão ativado (VG-077), enquanto que para os compostos nitrogenados básicos (quinolina) esta capacidade foi mais elevada para a sílica (SG). O CDX apresentou melhor desempenho do que VG-077 para adsorver quinolina e melhor do que SG para adsorver os compostos nitrogenados neutros. Os resultados deste estudo comprovaram que a adsorção dos compostos nitrogenados depende predominantemente das propriedades físicas e químicas do material e do combustível a ser tratado.

Almarri e colaboradores¹³ compararam a adsorção em carvão ativado e alumina ativada para a remoção de compostos nitrogenados em um gás-óleo modelo. A capacidade de adsorção e de seletividade dos carvões ativados foram correlacionados com a textura do material e teor de oxigênio. Estes pesquisadores verificaram que a área superficial e porosidade não foram os fatores determinantes para o desempenho da adsorção dos compostos nitrogenados e sim o teor de oxigênio nos carvões e os tipos de grupos funcionais contendo oxigênio, que podem ser cruciais na determinação da sua seletividade. Altas concentrações de tais grupos funcionais elevam a capacidade de adsorção do carvão para os compostos nitrogenados.

Em um estudo realizado por Han⁶⁴ foi observado que a capacidade de adsorção para os compostos nitrogenados aumentou com o aumento da

concentração de oxigênio funcional na superfície do carvão ativado, o que está de acordo com Sano et al. ⁶⁵ que estudaram a capacidade adsortiva do carvão MAXSORB-II após ativação com KOH e também atribuíram o aumento da adsorção aos grupos funcionais ligados ao oxigênio na superfície.

2.3 CASCA DE ARROZ, PROCESSO DE PIRÓLISE E PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O Brasil, de acordo com as estatísticas da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), é o nono maior produtor de arroz do mundo, e o maior produtor fora da Ásia. Na safra de 2013 foram colhidas cerca de 11,8 milhões de toneladas de arroz ⁶⁶ com cerca de 20 a 30% de casca por kg de arroz colhido. ¹² O Rio Grande do Sul é o maior produtor no país, com 2/3 da produção nacional. ⁶⁷ A casca de arroz é uma matéria-prima de baixo custo, de difícil reaproveitamento, baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica. Em sua composição tem-se a celulose, hemicelulose, lignina e materiais inorgânicos. ⁶⁸ A casca de arroz geralmente é queimada em campos abertos, e esta prática além de desperdiçar energia provoca um grave problema ambiental.

No sentido de reduzir custos e para o reaproveitamento de resíduos agroindustriais, a casca de arroz tem sido utilizada na produção de materiais para a construção civil. Atualmente, a casca de arroz tem sido aplicada na fabricação de blocos e painéis de parede, na forma de compensados, ⁶⁹ utilizados como isolantes térmicos e também vem sendo empregada na fabricação de tijolos refratários. ⁷⁰

A cinza produzida pela queima da casca do arroz tem potencial para ser utilizada na confecção de argamassas por possuir, em sua constituição, alto teor de sílica (SiO₂), podendo ser utilizada também como material pozolânico ⁷¹ e concreto de baixa densidade ⁷², uma vez que aumenta a resistência de estrutura e reduz a espessura do concreto.

Como relatado em estudos anteriores ^{16, 17, 18} a pirólise também é uma opção interessante na valorização da casca de arroz. A conversão de biomassa em carvão, produtos líquidos e produtos gasosos por tecnologias pirolíticas é uma das

alternativas atuais mais promissoras, para converter a biomassa em produtos úteis e em energia.^{19, 73}

No processo de pirólise a biomassa é aquecida na ausência de oxigênio e gera produtos gasosos (principalmente CO₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄), produtos líquidos (bio-óleo e água) e produtos sólidos (*biochar* e cinzas).

O *biochar* é um produto sólido, rico em carbono, resultado da decomposição térmica de matéria orgânica em atmosfera inerte (ausência de oxigênio) e temperaturas relativamente baixas (< 700 °C). Essa característica o difere do carvão vegetal, material orgânico carbonizado na presença de oxigênio. Em contraste ao *biochar*, material rico em carbono orgânico, as cinzas contêm principalmente minerais, como cálcio, magnésio, e carbonatos inorgânicos.⁷⁴

Os produtos de pirólise podem ser controlados pela regulação das condições do processo, podendo-se citar como parâmetros que afetam a decomposição da biomassa, a taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas e presença de sais inorgânicos (catalisadores).⁷⁵ Alterar a taxa de aquecimento e temperatura, junto com outros fatores, pode modificar a distribuição e propriedades dos produtos. A quantidade de *biochar* pode ser maximizada com o uso de baixa temperatura, baixa taxa de aquecimento e longo tempo de residência.

Liu et al.¹⁶ investigaram a influência da temperatura de reação e do pré-tratamento sobre a produção de bio-óleo com palha de arroz em leito fluidizado em escala de bancada.

Li et al.¹⁷ preparam um catalisador sólido ácido a partir do carvão obtido da pirólise da casca de arroz para a utilização na reação de esterificação do ácido oleico e metanol. Alvarez et al.¹⁸ realizaram o *upgrading* do carvão obtido da pirólise da casca de arroz para a produção de sílica e carvão ativado. Outras pesquisas concentradas na pirólise de casca de arroz também são encontradas na literatura.^{19, 20, 68}

Diferentes matérias-primas carbonáceas podem ser utilizadas para a fabricação de carvão ativado, contudo, nem todas são economicamente viáveis. O grau de grafitação do carvão (grau de ordenamento cristalográfico) está diretamente relacionado com o tipo de biomassa e a temperatura final de carbonização. Durante o processo de carbonização, muitos elementos são

removidos pela decomposição pirolítica do material e o produto formado estará com maior ou menor organização dos microcristalitos tipo grafite.⁷⁶ Em geral, quanto mais grafitico, melhor a organização dos microcristalitos e menos poroso deve ser o material.⁷⁷ Além disso, ocorre simultaneamente, durante a carbonização, o parcial enchimento dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos orgânicos. Associado a este efeito está a produção predominantemente de macroporos, proporcionando um material carbonoso com menos poros e menor área superficial, sendo inapropriado para uso como material adsorvente.

O termo ativado refere-se a um material que teve um acréscimo em uma de suas características físicas, como por exemplo, a porosidade. Esta característica física é medida a partir da área superficial e da distribuição do tamanho dos poros. Uma das formas mais comuns de modificação dos carvões está no aumento da acidez superficial.^{16, 21-24}

O processo de fabricação do carvão ativado envolve dois estágios: a carbonização da matéria prima e a ativação do material carbonizado. Durante o processo de carbonização a biomassa é aquecida sob condições controladas e ocorre a remoção de água e materiais voláteis. A ativação consiste na retirada de resíduos orgânicos que estejam obstruindo os poros, resultando em uma forma de carvão mais poroso e, por isso, com maior área superficial.^{21-24, 78} Diferentes tamanhos de poros podem ser formados de acordo com a temperatura, o material de origem e as condições de ativação. A etapa de ativação pode ser realizada por um processo físico ou químico.

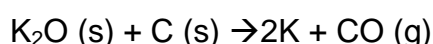
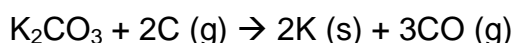
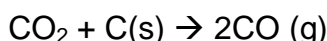
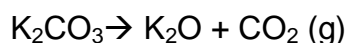
Na ativação física, agentes oxidantes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), são injetados no carvão a elevadas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C. Como resultado, gases hidrogênio e monóxido de carbono são gerados e a estrutura porosa é formada devido às reações entre os agentes oxidantes e o material carbonáceo.⁷⁹

No processo químico de ativação, o material carbonáceo é colocado em contato com o agente químico ativante, que podem ser agentes ácidos, tais como o ácido fosfórico e cloreto de zinco, ou agentes básicos, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, submetidos ao aquecimento sob condições controladas de

temperatura e pressão, geralmente condições mais brandas que as requeridas na ativação física.^{23, 24, 78}

A utilização de hidróxidos de metais alcalinos apresenta algumas desvantagens, relacionadas geralmente com a sua ação corrosiva. Neste sentido, recentemente o uso de carbonatos alcalinos (K_2CO_3 e Na_2CO_3) tem se mostrado uma opção ambientalmente mais sustentável, pois de forma semelhante aos outros agentes ativantes, permite a produção de carvões ativados com elevadas áreas superficiais, porém com menor impacto ambiental.⁸⁰ De fato, as potencialidades do K_2CO_3 para produção de carvões ativados com uma elevada porosidade têm sido demonstradas, principalmente no grupo de pesquisa em Portugal onde o presente estudo foi realizado, este agente ativante tem sido utilizado para produzir carvões a partir de sacarose⁸¹, sisal⁸², cortiça⁸³⁻⁸⁷ e outros materiais. Diversos autores têm utilizado K_2CO_3 como agente ativante para preparar carvões a partir de: resíduos de chá⁸⁰, sementes de girassol⁸⁸, casca de laranja⁸⁹, de madeira (serragem)⁹⁰, caule de algodão⁹¹, casca de palma⁹², resíduos de jornais⁹³, casca de amêndoa, coco, pistache e noz⁹⁴ entre outros.

Em atmosfera inerte, o carbonato de potássio e o óxido de potássio proveniente da decomposição do carbonato, são reduzidos pelo carbono em temperaturas entre 700 °C e 800 °C, de acordo com as reações a seguir:



O carbono consumido nestes processos dá origem à porosidade do carvão.^{95, 96}

De acordo com o mecanismo de ativação com K_2CO_3 , o aumento do volume microporoso está relacionado com a quantidade de CO_2 e CO liberados durante o tratamento térmico.⁹⁵ Mims e Pabst⁹⁶ demonstram ainda que o processo de ativação é tanto mais eficaz quanto menor a estabilidade térmica do carbonato na

presença do carvão, visto que o carbonato de potássio é estável a temperaturas superiores a 700 °C.

A pirólise da casca de arroz produz um carvão rico em sílica,^{19, 20} que, após ativação química, apresenta elevada porosidade e área superficial efetiva. Além disso, a natureza química da superfície do carvão ativado pode ser alterada em virtude da habilidade dos carvões de ancorar covalentemente grupos funcionais em sua superfície tais como, hidroxilas, carbonilas, carboxilas, etc. possibilitando o desenvolvimento de materiais com diferentes características químicas superficiais (neutra, básica ou ácida). Por essas razões, muitos estudos estão sendo realizados para a aplicação de carvão ativado na remoção de compostos nitrogenados e sulfurados do diesel, tanto na sua forma original, quanto com a sua superfície modificada.⁵⁸⁻⁶⁵

2.4 Técnicas Convencionais de Extração dos Compostos Nitrogenados no Diesel e a Microextração Sortiva em Barra (BAµE)

Vários estudos têm sido dedicados à especificação de compostos nitrogenados no diesel, e muitos métodos para o seu isolamento estão descritos na literatura.^{3, 6, 9-11} Entretanto, estes métodos compreendem geralmente uma combinação de várias técnicas analíticas e o uso de diferentes técnicas laboriosas, tais como extração com tratamento ácido,⁹⁷ cromatografia de troca iônica,⁶ entre outras⁷ para isolar e concentrar os compostos nitrogenados. A maior parte destas técnicas envolve separação por cromatografia em coluna aberta.^{3, 6, 11} Esta técnica usa grandes volumes de solvente, fases estacionárias caras e exige longos tempos de separação. Além disso, estes processos de separação apresentam baixa seletividade para espécies de nitrogênio, pequeno controle sobre a atividade adsorvente e separação incompleta das classes de compostos específicos. Também os principais resultados destes estudos podem não ser quantitativos, porque alguns dos compostos nitrogenados são extraídos parcialmente ou são perdidos durante a extração e ainda os efeitos da matriz podem influenciar a qualidade da resposta analítica.

Considerando as necessidades analíticas e as limitações das técnicas de extração com as fases adsorventes comerciais, novas estratégias ou novas fases extratoras têm sido pesquisadas.⁹⁸ Por essa razão, alguns pesquisadores têm efetuado estudos no sentido de desenvolver métodos de extração analítica alternativos, como por exemplo, microextração sortiva em barra (BA μ E).⁹⁹ Neste processo os materiais adsorventes (carvões ativados, zeólitas, sílicas, aluminas, polímeros, etc.) finamente divididos são fixados a um suporte adequado, e colocados num frasco de extração contendo a amostra, mantendo o meio sob agitação com auxílio de uma barra de agitação magnética. O mecanismo de agitação promove a flutuação da barra até que se atinja o equilíbrio, como é mostrado na **Figura 2**. Após a extração, realiza-se a dessorção líquida dos analitos, também chamada de retro extração, com a utilização de um pequeno volume de solvente orgânico através de tratamento ultrassônico durante certo período de tempo.

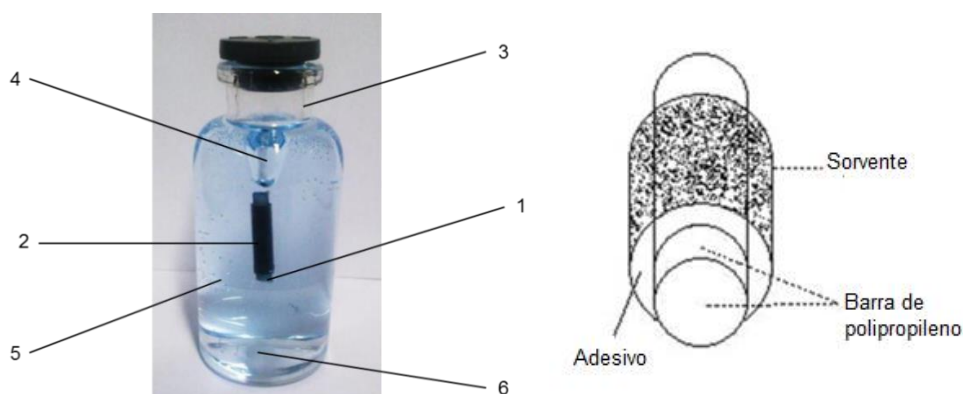


Figura 2. Imagem exemplificativa dos materiais utilizados no processo de microextração sortiva em barra a esquerda e esquema da barra a direita. Legenda: 1- Barra de polipropileno; 2- Solvente; 3- Frasco de extração; 4- Vórtex; 5- Amostra; 6- Barra de agitação magnética de Teflon.

A otimização dos parâmetros experimentais como o tempo de equilíbrio entre as fases envolvidas, a velocidade de agitação assim como as características da matriz, pH, a polaridade e/ou a força iônica, escolha do solvente de retro extração e tempo de dessorção, é necessária.

Trabalhos desenvolvidos com esta metodologia analítica demonstram que ela apresenta excelente desempenho para a extração de uma vasta gama de classes de compostos, desde polares a apolares numa variedade de matrizes aquosas.⁹⁹⁻¹⁰¹

Até o momento, a microextração sortiva em barra não havia sido estudada em amostras orgânicas, estando restrita a amostras aquosas.

2.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NO DIESEL

Os compostos nitrogenados presentes em combustíveis para motores a diesel são tipicamente analisados por cromatografia gasosa com diferentes detectores, incluindo detectores de nitrogênio e fósforo (NPD), detectores de quimiluminescência de nitrogênio (NCD) ou detectores de espectrometria de massa (MS).^{6, 102, 103}

No entanto, durante a separação cromatográfica, a co-eluição dos compostos nitrogenados com os interferentes da matriz e a co-eluição entre os próprios analitos podem ocorrer devido às características físico-químicas semelhantes dos mesmos e à baixa resolução fornecida por uma única coluna capilar.² Consequentemente, são observados picos não resolvidos e baixa sensibilidade, tornando necessário o uso de passos de fracionamento.

O método de adição de padrão é recomendado especificamente para a análise de amostras, cujas matrizes são complexas,²⁷ como por exemplo as amostras de diesel, onde a influência da matriz é forte e afeta o sinal analítico.²⁸ Este método envolve a preparação de soluções de amostras reais que são fortificadas com uma solução padrão que contém a substância a ser analisada. Os efeitos da matriz podem causar alguma tendência nas medições de concentração, quando se usa uma curva de calibração feita com padrões externos. Assim, dependendo da intensidade do efeito de matriz, resultados incorretos das concentrações dos analitos em amostras reais podem ser obtidos.²⁹ Isto resulta em erros sistemáticos na análise cromatográfica.

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) vem sendo amplamente utilizada para a análise de amostras complexas desde 1991.¹⁰⁴ As primeiras aplicações desta técnica foram realizadas em análises petroquímicas, mas a sua aplicação tem se estendido a várias outras áreas nos últimos anos.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

Por esta razão, há descrição na literatura de sistemas bidimensionais ortogonais (GC×GC) utilizados para quantificar compostos sem utilizar passos de

fracionamento, através da injeção direta da amostra, devido às vantagens amplamente disseminadas da técnica.^{2, 107, 109}

2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

A GC×GC é uma técnica cromatográfica multidimensional que utiliza duas colunas capilares ligadas em série por um modulador que tem a função de focalizar e liberar todo o eluente da primeira para a segunda coluna de forma pulsada em intervalos de tempo regulares.^{110, 111} Na primeira dimensão (1^oD) geralmente é usada uma coluna de tamanho convencional, enquanto que na segunda dimensão (2^oD) a coluna é pequena, do tipo *fast-GC*. Os mecanismos de separação das duas colunas são independentes, por isso são chamados de ortogonais. Na primeira coluna geralmente emprega-se uma fase estacionária apolar ou menos polar, ocorrendo separação dos compostos por diferença de ponto de ebulição, e na segunda coluna utiliza-se uma fase polar, ocorrendo separação por polaridade.¹¹² Através da ortogonalidade consegue-se ordenar e agrupar as estruturas dos compostos em um diagrama de GC×GC, devido às similaridades das propriedades físico-químicas destes compostos, onde são gerados cromatogramas estruturados que são uma ferramenta muito valiosa na identificação e quantificação de compostos.¹¹³

Esta técnica fornece grande aumento no poder de separação e na velocidade das análises quando comparada a técnicas convencionais, como por exemplo, a GC/qMS.¹¹⁴ As maiores vantagens da GC×GC sobre as técnicas convencionais são aumento da capacidade de picos, aumento da sensibilidade e estruturação espacial de compostos físico-quimicamente semelhantes em regiões determinadas dos cromatogramas, que facilitam a identificação de analitos desconhecidos.¹¹⁵

Na literatura, um grande número de estudos empregam a GC×GC para a análise de compostos nitrogenados em combustíveis fósseis utilizando detectores específicos.^{2, 6, 9-11, 107, 116} Wang et al.² aplicaram a GC×GC-NCD para a análise de compostos nitrogenados no diesel sem pré-fracionamento e a especificação destas espécies foi dificultada devido à baixa concentração em que se encontram e da complexidade da matriz. Os autores identificaram a presença de indóis e carbazóis, mas a especificação dos compostos nitrogenados na amostra não foi conseguida.

A GCxGC-NCD também foi usada por Dutriez et al. ¹¹⁷ para a análise de compostos nitrogenados em frações pesadas de petróleo, assim como por Lissitsyna et al. ⁹ que utilizaram a técnica para a especificação e quantificação de compostos nitrogenados em destilados médios de petróleo com o uso da extração em fase sólida, usando sílica como adsorvente. Os autores conseguiram a separação dos compostos nitrogenados dos hidrocarbonetos e posterior separação em compostos nitrogenados básicos e não-básicos.

Adam et al. ¹¹⁶ usaram a GCxGC-NCD para a análise dos compostos nitrogenados no óleo diesel e utilizaram extração ácida para a separação dos compostos nitrogenados em básicos e não-básicos. A GCxGC/TOFMS também foi utilizada por esses autores ¹⁰ para a análise dos compostos nitrogenados no diesel e através desta técnica conseguiram identificar e quantificar algumas classes de compostos nitrogenados.

A GCxGC/TOFMS também foi utilizada por von Mühlen et al. ¹¹⁸ para a análise de gasóleo pesado e conseguiram bons resultados com a utilização da deconvolução espectral e foi possível identificar 228 compostos com espectros de massas de excelentes similaridades. Esse grupo de pesquisadores também desenvolveu uma metodologia usando GCxGC-NPD para a análise de compostos nitrogenados no gasóleo pesado e conseguiram identificar e quantificar as principais classes de compostos nitrogenados presentes na amostra, como quinolinas, benzoquinolinas, indóis, carbazóis e benzocarbazóis. ¹¹

Com relação a GCxGC empregando detectores de espectrometria de massa com analisadores quadrupolares, poucos estudos até o momento foram realizados, devido à necessidade de altas taxas de aquisição de dados para a correta atribuição da identidade dos picos e posterior quantificação. No entanto, estudos recentes têm mostrado a consolidação do sistema de espectrometria de massa com quadrupolo rápido que permite altas taxas de aquisição de dados, com valores de até 50 Hz sendo compatível com o sistema GCxGC. ¹¹⁹⁻¹²²

Flego et al. ¹⁰⁹ empregaram a técnica GCxGC/qMS com uma frequência de aquisição de 17 Hz para a identificação e quantificação de compostos nitrogenados em duas frações de diesel. A primeira fração continha compostos com ponto de ebulição de até 365 °C e a outra fração contemplava compostos com ponto de

ebulição acima desta temperatura. Neste estudo não foi realizado o pré-fracionamento das amostras, apenas a diluição da segunda fração. Os autores conseguiram identificar alguns compostos na primeira fração como anilinas, indóis e carbazóis, mas na segunda fração indentificaram apenas carbazóis. Além disso, os autores utilizaram uma mistura sintética de padrões para criar a curva de calibração, o que não permite a avaliação do efeito de matriz nas amostras.

2.7 DESAFIOS DESTE TRABALHO

A partir da revisão apresentada, este trabalho tem como desafio desenvolver um método de extração e caracterização dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel em baixas quantidades. Para isto, o trabalho foi dividido em 3 capítulos e foi usada a seguinte abordagem:

Capítulo I: Quantificação de Compostos Nitrogenados na Amostra de Diesel pelo Método de Adição de Padrão e GCxGC/qMS

- Caracterização e quantificação de determinados compostos nitrogenados do diesel sem pré-fracionamento usando o método de adição de padrão e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas.

Capítulo II: Extração com Sílica Modificada com Cloreto de Cobre

- Pré-concentração dos compostos nitrogenados usando adsorção sobre sílica impregnada com cloreto de cobre.

Capítulo III: Microextração com Barra Sortiva contendo Carvão ativado produzido a partir de *Biochar* de Casca de Arroz

- Desenvolvimento da metodologia de microextração sortiva em barra (BA μ E) usando *biochar* de casca de arroz, previamente ativado, incluindo a caracterização total do *biochar*;
- Aplicação da metodologia BA μ E à amostra de diesel;
- Avaliação dos resultados.

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS E REAGENTES

As amostras de diesel comercial denominadas A e B foram adquiridas de dois postos de gasolina da cidade de Gravataí no Rio Grande do Sul, e a amostra chamada C foi adquirida em um posto de combustíveis em Lisboa, Portugal.

Os solventes utilizados foram hexano, tolueno, diclorometano, dietilamina, metanol, acetonitrila, hexadecano, tetradecano e nonano todos com grau analítico (Merck, Alemanha). Os padrões de hidrocarbonetos e nitrogenados usados foram da marca Sigma Aldrich (Seelze, Alemanha), com qualidade cromatográfica maior que 97%. O gás helio utilizado para as análises cromatográficas foi adquirido da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil) com pureza superior a 99,999%. O Nitrogênio líquido e nitrogênio gasoso usado no modulador do sistema GCxGC foi adquirido da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil). Outros reagentes como sílica comercial (70-230 mesh ASTM) da Merck (Alemanha), cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de potássio (99% de pureza) adquiridos da Sigma Aldrich (Seelze, Alemanha) também foram utilizados.

3.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.2.1 GC/qMS

Para os testes de recuperação, na segunda parte da pesquisa, foi utilizado um cromatógrafo GC/qMS (Shimadzu QP2010 Ultra, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com auto injetor com modos de operação com e sem divisão de fluxo (*split/spitless*) AOC20i. A coluna capilar utilizada foi uma DB5 (poli-dimetil siloxano com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura de fase estacionária, fornecida por Agilent Technologies (J&W Scientific, EUA). As injeções foram realizadas sem divisão de fluxo, a 280 °C e foram injetados 1 µL de amostra. O programa de temperatura do GC iniciou em 70

°C e esta temperatura permaneceu constante por 2 min, o forno foi então aquecido até 200 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹. A seguir, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 280 °C e o forno permaneceu nesta temperatura por 3 min. Hélio (ultrapuro- 99.999%) foi usado como gás de arraste com fluxo de 0,86 mL min⁻¹. A interface e a fonte e íons foram mantidas a 280 °C. A fonte de ionização por impacto eletrônico (EI) foi operada a 70 eV no modo varredura de espectro total (modo *scan*). A faixa de massas foi de 45 a 300 Daltons (Da). Todos os dados foram tratados com o software GCMS solution 2.6 (Shimadzu, Japão).

3.2.2 GCxGC/qMS

O sistema GCxGC/qMS consiste de um cromatógrafo Shimadzu QP2010 Ultra (Shimadzu, Tokyo, Japan) equipado com modulador ZX1-GCxGC (Zoex, Houston, TX, USA). O modulador utiliza nitrogênio líquido para resfriar o nitrogênio gasoso (jato frio) e nitrogênio gasoso para o jato quente.

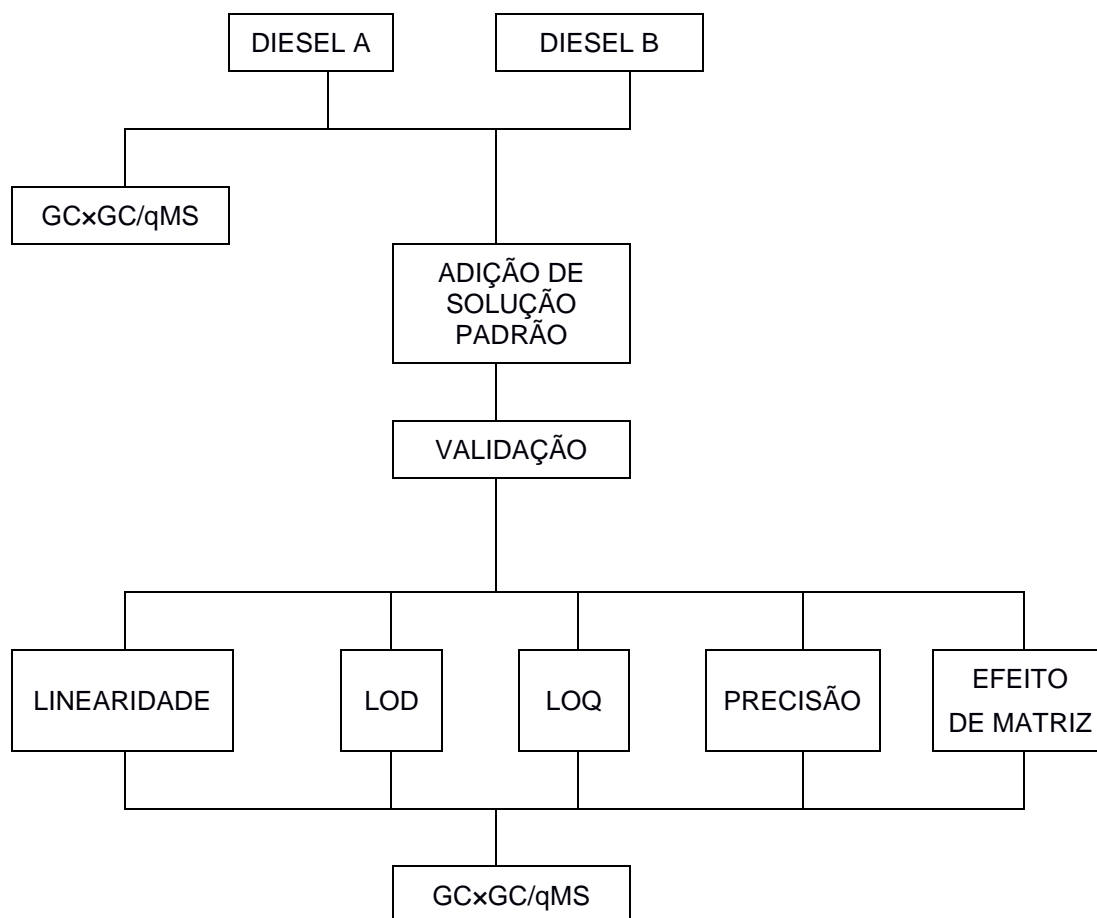
A separação cromatográfica foi realizada utilizando-se uma coluna apolar DB-5 (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm — Ohio Valley Specialty Company, USA) na primeira dimensão. Na segunda dimensão foi utilizada uma coluna mais polar DB-17, 50% fenil e 50% metil polissiloxano (2,15 m × 0,18 mm × 0,18 µm, J&W Scientific, Agilent Technologies, USA). Diferentes períodos de modulação e razão de fluxo foram testados. Após os ajustes, os parâmetros cromatográficos, foram idênticos aos utilizados na análise por GC/qMS. Hélio ultrapuro foi usado como gás de arraste e o fluxo total foi de 21,1 mL min⁻¹. As condições do espectrômetro de massas incluem uma energia de 0,83 kV utilizando modo de ionização por impacto eletrônico (EI) a 70 eV no modo *scan* com velocidade de varredura de 73,3 Hz. A faixa de massas analisadas foi de 45 a 300 Da. O período de modulação utilizado foi de 4 s (foram testados períodos de 3, 4 e 6 s) e o tempo do jato quente foi de 300 ms (tempo em que o jato quente fica ligado).

O processamento de dados do GCxGC/qMS foi realizado usando-se o software GC Image 2.2b1 (ZOEX Corporation, Houston, Texas, USA), e para a comparação dos compostos foi utilizada a biblioteca NIST-05 e foram considerados identificados os compostos com similaridade maior que 80%, os quais foram

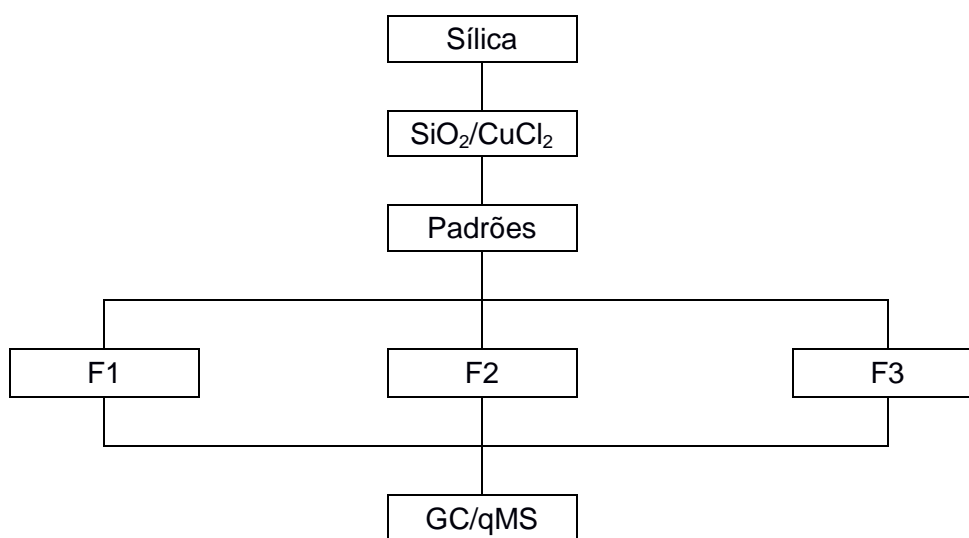
confirmados pelo tempo de retenção dos padrões. Os compostos nitrogenados foram quantificados pela integração dos volumes dos picos, usando-se o método de adição de padrão.

3.3 FLUXOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL

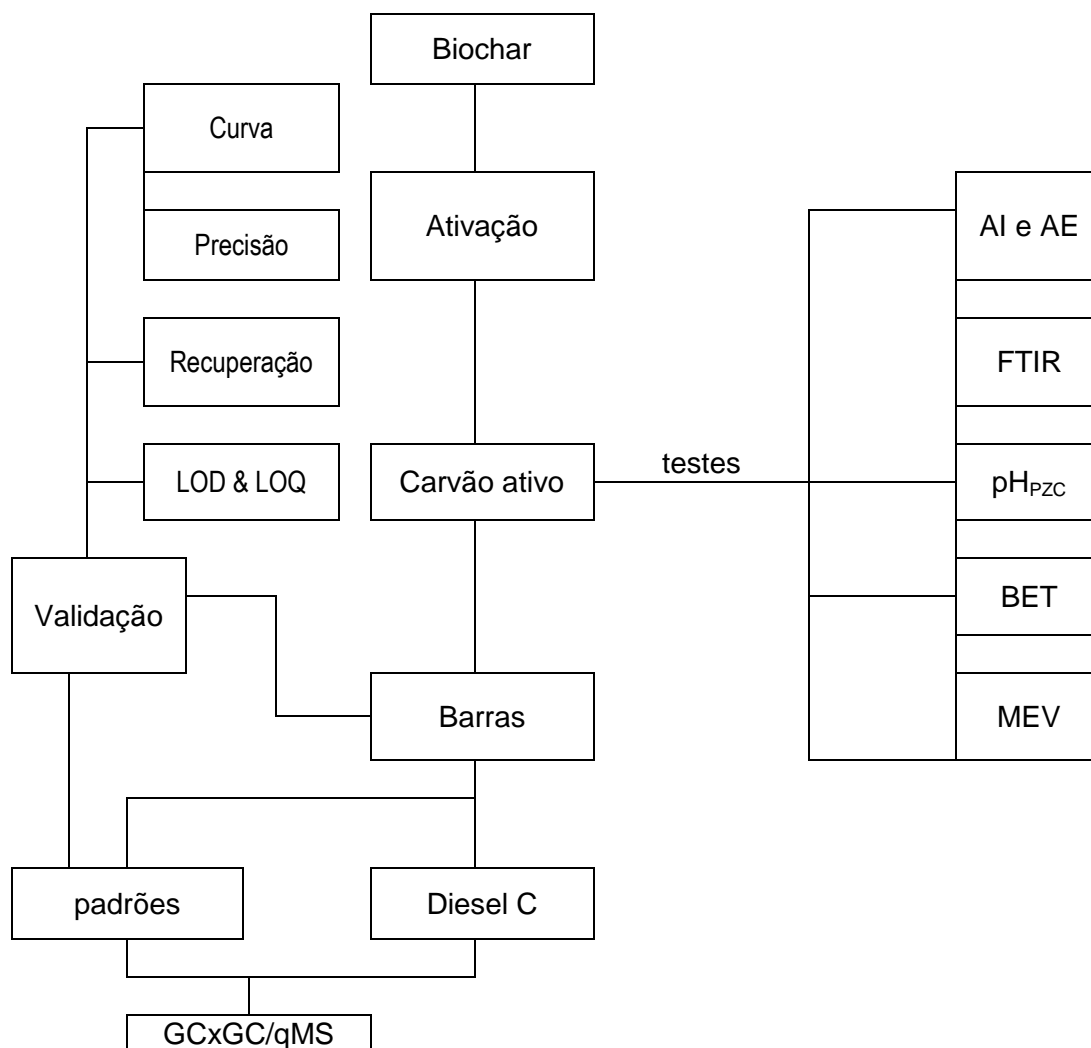
3.3.1. Capítulo I: Quantificação de Compostos Nitrogenados na Amostra de Diesel pelo Método de Adição de Padrão e GCxGC/qMS



3.3.2 Capítulo II: Extração com Sílica Modificada com Cloreto de Cobre



3.3.3 Capítulo III: Microextração com Barra Sortiva contendo Carvão ativado produzido a partir de *Biochar* de Casca de Arroz



CAPÍTULO I

4. QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS NA AMOSTRA DE DIESEL PELO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO E GCxGC/qMS

4.1 EXPERIMENTAL DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO

A validação do método foi realizada de acordo com a linearidade, precisão, limites de detecção e quantificação.

4.1.1 Preparação das soluções padrão para a curva analítica

As soluções estoque dos padrões *m*-toluidina, 4-etilanilina, isoquinolina, 4-metil quinolina, indol, 4- metil indol, 7-etil indol, 7,8-benzoquinolina, carbazol e acridina foram preparados pela pesagem de cada padrão e diluição em diclorometano na concentração de 1000 mg L⁻¹ para cada composto individualmente.

A solução contendo todos os padrões (*mix* de padrões) foi preparada na concentração de 10 mg L⁻¹, a partir das soluções estoque de cada padrão. A curva analítica foi construída pela adição do *mix* de padrões nas concentrações de 0,05 a 2,0 mg L⁻¹ em solução de diesel, diluído em diclorometano, de concentração 1000 mg L⁻¹, conforme **Figura 3**. Acenafteno-D10 na concentração de 1,0 mg L⁻¹ foi utilizado como padrão interno. A curva de padrão externo foi construída a partir da injeção do *mix* de padrões nas concentrações de 0,05 a 2,0 mg L⁻¹.

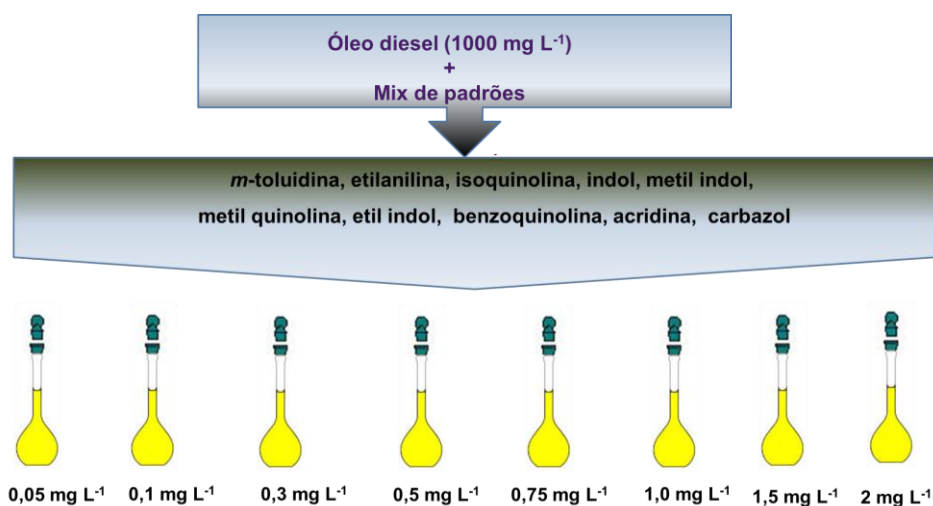


Figura 3: Esquema do preparo das soluções para o método de adição de padrão.

4.1.2 Curva de calibração e limites de detecção e quantificação

A quantificação individual de cada composto nitrogenado foi feita usando curva de calibração gerada pelo método de adição de padrão (**Figura 4**) e curva de padrões externos. A quantificação dos compostos nitrogenados na amostra real foi realizada a partir da curva analítica a qual relaciona a medida do volume de pico (chamada “blob”) para cada composto fortificado, no diagrama bidimensional (diagrama-2D), com a quantidade do analito adicionado. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde ao volume do pico da substância que está sendo determinada, sem qualquer adição do padrão. A extrapolação da reta define, no eixo das abcissas, a concentração inicial da substância na amostra analisada. Todas as análises foram realizadas em triplicata no sistema GC×GC/qMS empregando o modo varredura.

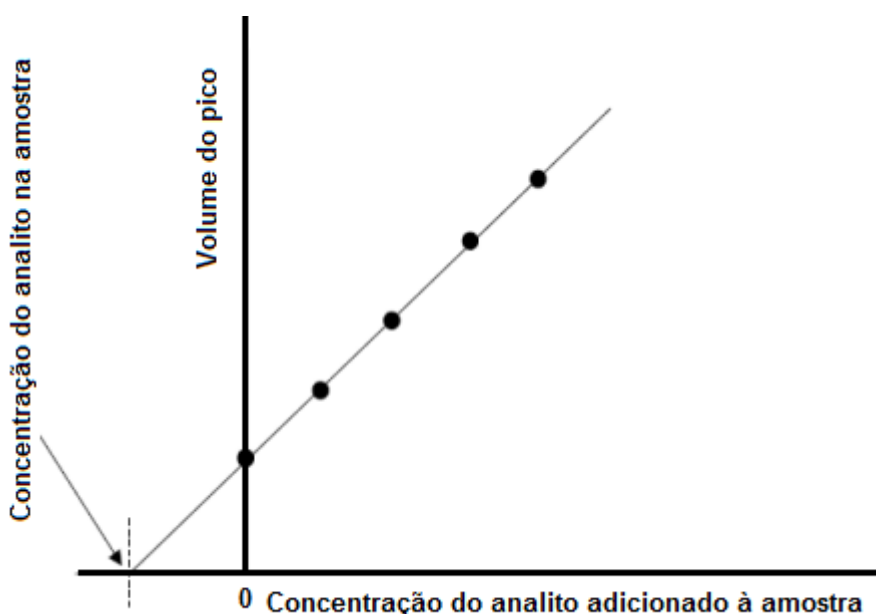


Figura 4. Exemplo genérico da curva de calibração para o método de adição de padrão.

A linearidade foi determinada pela evolução das curvas de regressão (volume do pico × concentração do padrão adicionado) e expressa pelo coeficiente de determinação linear (r^2). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram

determinados baseados no desvio padrão da intersecção da curva analítica (s) e da inclinação da reta (S):

$$\text{Equação 1: LOD} = 3,3 \times (s/S)$$

$$\text{Equação 2: LOQ} = 10 \times (s/S)$$

4.1.3 Precisão

A precisão (repetibilidade) para o método de adição de padrão foi determinada pela análise da mistura de padrões dos compostos nitrogenados estudados na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ a qual foi injetada 10 (dez) vezes no mesmo dia. A precisão intermediária foi determinada pela repetição do estudo da repetibilidade durante três dias distintos. A precisão foi calculada usando o desvio padrão relativo (RSD%) destes valores.

4.1.4 Análise do Efeito de Matriz

O efeito de matriz foi estudado comparando-se as inclinações das curvas de calibração de adição de padrão com as inclinações das curvas de calibração de padrões externos. Estas comparações foram realizadas utilizando o teste t de *Student (t-test)* com nível de confiança de 95%.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE DOS COMPOSTOS NITROGENADOS DIRETAMENTE DO DIESEL SEM EXTRAÇÃO PRÉVIA

As amostras de diesel comercial adquiridas no Brasil foram analisadas por GCxGC, inicialmente sem qualquer tratamento prévio e posteriormente, as mesmas amostras foram fortificadas com os padrões indicados na **Figura 3** e reanalisadas por GCxGC nas mesmas condições (**Figura 5**).

O método de adição padrão é trabalhoso, mas é especialmente importante quando a amostra é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas e quando a concentração do analito se encontra em nível de traços.²⁷

Devido à baixa concentração dos compostos nitrogenados nas amostras de diesel, a quantificação de alguns destes compostos é extremamente dificultada sem o uso do método de adição de padrão. O uso da GC×GC possibilitou a separação dos 10 compostos nitrogenados de todos os outros compostos presentes na matriz, o que pode ser claramente visto na **Figura 5b**, ao longo do eixo y.

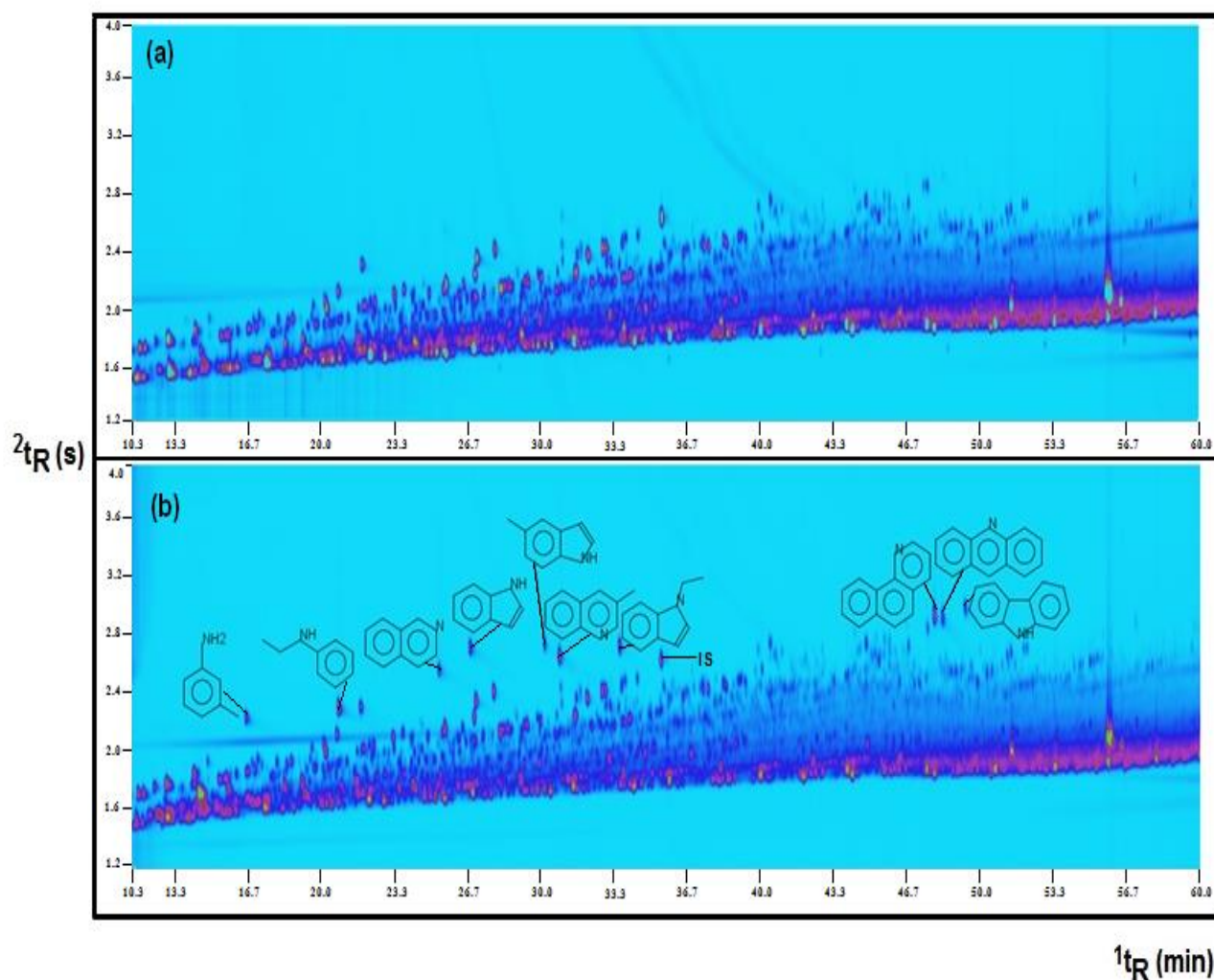


Figura 5. Diagrama bidimensional do óleo diesel puro (a) e diagrama bidimensional do óleo diesel obtido após adição de padrão 1 mg L^{-1} (b). Condições cromatográficas descritas na seção 3.2.2.

Separar a contribuição do sinal analítico da matriz e dos analitos garante o desempenho correto do método de adição de padrão. O método utilizado, além do seu papel na quantificação, pode ser uma ferramenta para identificar os analitos em

nível de traços, pois apenas o sinal destes aumenta com a adição do padrão. Portanto, este método possibilita confirmar a presença dos compostos nitrogenados no diesel, uma vez que, na amostra sem adição de padrão o sinal analítico é quase imperceptível.

Os resultados das análises cromatográficas das amostras de diesel provam a utilidade do método de adição de padrão para determinar compostos nitrogenados específicos. A média do número de pontos por pico foi 18 pontos, o que está de acordo com os valores da literatura que apresentam amostragens entre 15 e 20 pontos por pico, ¹¹⁸ considerados valores apropriados para análises quantitativas. Isso indica que o método de adição de padrão poderia, no futuro, ser utilizado em estudos preliminares para confirmar a presença e estimar o conteúdo de determinadas classes de compostos nitrogenados no diesel.

O óleo diesel, por ser um combustível formado por uma mistura complexa de substâncias, pode sofrer degradações ao longo do seu tempo de vida. Normalmente, a instabilidade do óleo diesel está associada à presença e à quantidade de compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo que o nitrogênio é o mais complexo de ser removido durante o refino do diesel, pois é necessária uma alta energia para a remoção dos compostos com ligação N-C, e esta remoção só é possível quando os anéis aromáticos estão completamente saturados. ¹¹⁹ A quantidade de hidrogênio utilizado na hidrogenação, para se conseguir a mesma taxa de remoção obtida para o enxofre, pode chegar a ser três vezes maior do que a utilizada no processo de dessulfurização ⁶³ e, portanto, os compostos nitrogenados se apresentam com maior teor no produto final, gerando assim um combustível mais instável. ^{3, 34, 35} De acordo com a literatura, as classes de compostos nitrogenados mais reativas são os indóis, carbazóis, quinolinas e acridinas. No presente estudo, verificou-se a presença de todas essas classes de compostos.

4.2.1 Validação do Método de Adição de Padrão e Análise por GC×GC/qMS

4.2.1.1 Linearidade, LOD e LOQ

As curvas de calibração apresentaram boa linearidade no intervalo de concentrações estudado. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) foram de 0,999 a 0,975 para os compostos avaliados (**Tabela I**). Os limites de detecção e quantificação são apresentados na **Tabela II**. Os valores de LOD variaram entre 0,00465 mg L⁻¹ para 3-metilquinolina (amostra de diesel A) e 0,0508 mg L⁻¹ para a *m*-toluidina (amostra de diesel B) e os valores do LOQ de 0,0141 mg L⁻¹ a 0,154 mg L⁻¹ para os mesmos compostos.

Os valores de LOD e LOQ obtidos foram similares aos reportados em estudos anteriores (usando detectores específicos) para a análise de gásóleo pesado¹¹ diesel e gasolina.^{103, 109} Considerando-se a complexidade das matrizes estudadas, os LOQ relatados neste estudo podem ser considerados muito bons com relação aos reportados por Chawla,¹⁰³ os quais foram menores que 0,100 mg L⁻¹ para concentrações individuais dos compostos nitrogenados obtidos usando GC-NCD. O método desenvolvido neste estudo foi capaz de detectar concentrações 20 vezes menores com valores de 0,005 mg L⁻¹ para alguns compostos.

Alguns estudos têm empregado GC×GC-NPD para quantificar compostos nitrogenados no diesel e gásóleo pesado após etapas de fracionamento.^{11, 116} Os valores de LOD da literatura mencionada anteriormente foram semelhantes aos da Tabela III, e isto demonstra a eficiência da GC×GC/qMS para quantificação de compostos nitrogenados em amostras de diesel sem a necessidade de fracionamento. No que se refere ao desvio padrão, os valores encontrados foram também similares aos descritos por Toraman e colaboradores¹²⁵ que ao avaliarem compostos nitrogenados por GC×GC-NPD, encontraram valores inferiores a 5 %. No presente trabalho, o desvio padrão para a maioria dos compostos avaliados também ficou nessa faixa (vide **Tabela II**).

Tabela I. Análise estatística de regressão linear ($y=ax+b$) dos dados de calibração do método de adição de padrão para a quantificação dos compostos nitrogenados ($n=3$).

Compostos nitrogenados	AMOSTRA DE DIESEL A					AMOSTRA DE DIESEL B				
	R ²	Inclinação ±SD	Intercepto ±SD	Concentração (mg L ⁻¹) ± SD*	RSD (%)	R ²	Inclinação ± SD	Intercepto ± SD	Concentração (mg L ⁻¹) ± SD*	RSD (%)
<i>m</i> -Toluidina	0,985	1,16E+08±1,21E+06	1,32E+07±1,72E+06	-----	----	0,975	1,94E+08±1,45E+07	2,15E+07±2,99E+06	-----	-----
Etilanilina	0,998	1,74E+08±2,23E+06	2,56E+06±4,71E+05	0,0199±0,00245	12,3	0,989	1,90E+08±3,57E+06	1,41E+07±5,27E+05	0,0745±0,00260	3,49
Isoquinolina	0,995	8,27E+07±2,90E+06	2,67E+06±2,57E+05	0,0323±0,00253	7,84	0,988	2,11E+08±4,73E+06	1,90E+07±5,29E+05	0,0899±0,00272	3,02
Indol	0,988	1,27E+08±4,09E+07	2,09E+07±6,49E+05	0,117±0,00426	3,65	0,990	2,21E+08±1,88E+06	1,64E+07±6,34E+05	0,0722±0,00325	4,39
1H-Indol, 5-metil-	0,995	5,17E+07±9,13E+05	1,77E+06±1,06E+05	0,0342±0,00175	5,12	0,980	2,34E+08±4,20E+06	5,40E+07±1,24E+06	0,2309±0,00155	0,672
Quinolina, 3-metil-	0,997	1,26E+08±1,79E+06	6,85E+06±1,78E+05	0,0544±0,00218	4,01	0,992	1,99E+08±3,38E+06	1,53E+07±5,85E+05	0,0769±0,00191	2,48
1H-Indol, 1-etil-	0,999	7,62E+07±6,75E+05	4,33E+06±1,24E+05	0,0569±0,00214	3,76	0,989	1,50E+08±2,62E+06	1,07E+07±4,15E+05	0,0708±0,00749	10,6
Benzo[h]quinolina	0,998	1,14E+08±2,15E+06	1,21E+07±9,67E+05	0,101±0,0105	9,89	0,992	1,81E+08±6,95E+06	3,22E+07±1,72E+06	0,1723±0,0157	9,08
Acridina	0,995	7,58E+07±2,94E+06	5,59E+06±2,42E+05	0,0738±0,00606	8,21	0,990	2,23E+08±8,97E+06	1,64E+07±1,08E+06	0,0736±0,00517	7,03
Carbazol	0,986	7,67E+07±1,24E+06	7,85E+06±3,86E+05	0,114±0,00245	2,15	0,994	2,10E+08±3,44E+06	1,09E+07±9,03E+05	0,0519±0,00509	9,81

SD= Desvio padrão relativo, (*) mg L⁻¹

Tabela II. Figuras de mérito do método de GCxGC/qMS usado para a quantificação dos compostos nitrogenados nas amostras de óleo diesel brasileiro ($n=3$).

Compostos Nitrogenados	Amostra A			Amostra B			Precisão	Precisão Intermediária
	Intervalo de concentração (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Intervalo de concentração (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	RSD(%) ^a (n = 10)	RSD (%) ^b (n = 10)
<i>m</i> -Toluidina	0,3 - 1,5	0,0488	0,148	0,05 - 1,5	0,0508	0,154	8,69	17,0
Etilanilina	0,05 - 2,0	0,00812	0,0271	0,1 - 1,75	0,00917	0,0278	3,57	6,47
Isoquinolina	0,05 - 1,5	0,00932	0,0311	0,1 - 1,75	0,00827	0,0251	3,33	6,16
Indol	0,05 - 2,0	0,0168	0,0510	0,1 - 1,75	0,00946	0,0287	2,41	4,38
1H-Indol, 5-metil-	0,05 - 1,5	0,00679	0,0206	0,25 - 1,5	0,0175	0,0530	2,52	6,01
Quinolina, 3-metil-	0,05 - 2,0	0,00465	0,0141	0,1 - 1,75	0,00970	0,0294	7,75	5,59
1H-Indol, 1-etil-	0,05 - 1,5	0,00488	0,0163	0,1 - 1,75	0,00910	0,0276	3,21	4,04
Benzo[h]quinolina	0,05 - 2,0	0,0255	0,0850	0,25 - 2,0	0,0313	0,0950	4,08	3,41
Acridina	0,05 - 1,5	0,0105	0,0319	0,1 - 1,75	0,0160	0,0484	8,72	3,57
Carbazol	0,05 - 2,0	0,0166	0,0503	0,1 - 1,75	0,0142	0,0429	5,59	4,31

^a Desvio padrão relativo para análise em um mesmo dia da mistura de padrões com concentração de 1,0 mg L⁻¹ de compostos nitrogenados analisados 10 vezes.

^b Desvio padrão relativo para análise em três dias diferentes da mistura de padrões com concentração de 1,0 mg L⁻¹.

4.2.1.2 Testes de Precisão

A **Tabela II** também apresenta os resultados para o teste de precisão (repetibilidade e precisão intermediária) para cada composto nitrogenado. A repetibilidade variou de 2,41% a 8,72% para a isoquinolina e acridina, respectivamente, e a precisão intermediária apresentou valores de RSD menores que 7% para todos os compostos, exceto para a *m*-toluidina (17,0%), devido provavelmente a sua volatilidade e a sua baixa concentração na amostra comparada com os outros compostos nitrogenados. Os resultados foram satisfatórios, de acordo com a literatura,^{9, 7} em que são descritos métodos com valores de precisão intermediária menores que 8%.

4.2.1.3 Efeito de Matriz

As interferências relativas ao efeito de matriz podem resultar em erros sistemáticos na quantificação de compostos nitrogenados. Os resultados para o teste t são apresentados na **Tabela III**. Os valores para a isoquinolina na amostra A [$t_{test} = 36,1$; $t_{tab} = 2,78$ ($p = 0,05$)], por exemplo, mostram claramente que a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado, pois o valor do teste t calculado é maior que o valor do teste t tabelado e possui uma diferença significativa de 5%. Usando-se os resultados do teste t, pode-se afirmar que a curva construída com os padrões externos não poderia ser utilizada para o cálculo da concentração real de compostos nitrogenados em óleo diesel.

Este resultado é coerente com estudos relatados por Bonfiglio e colaboradores,¹²⁶ que explicam que, quando os compostos de diferentes polaridades estão presentes em uma amostra e são submetidos a condições de espectrometria idênticas, eles diferem na formação dos íons, pois os compostos polares apresentam maior ionização do que os compostos menos polares. Portanto, em amostras complexas, tais como o diesel, a presença de hidrocarbonetos, por exemplo, pode afetar a detecção de compostos nitrogenados mesmo em separações bidimensionais.

Tabela III. Comparação estatística das inclinações da curva de calibração pelo método de adição de padrão e pela curva de calibração de padrões externos.

Compostos nitrogenados	Amostra A		Amostra B	
	<i>t</i> -test	<i>t</i> -tab	<i>t</i> -test	<i>t</i> -tab
<i>m</i> -Toluidina	54,4	4,30	16,1	3,18
Etilanilina	105,0	4,30	68,0	3,18
Isoquinolina	36,1	2,78	69,0	2,78
Indol	139,1	4,30	137,0	3,18
1H-Indol, 5-metil-	35,7	2,78	44,1	2,78
Quinolina, 3-metil-	82,4	4,30	70,9	3,18
1H-Indol, 1-etil-	133,6	2,78	87,2	2,78
Benzo[h]quinolina	89,0	3,18	47,6	3,18
Acridina	27,4	4,30	30,5	3,18
Carbazol	89,1	2,78	50,3	2,78

Flego e colaboradores ¹⁰⁹ tentaram minimizar esses efeitos utilizando uma mistura sintética em testes de calibração. No entanto, o uso desta mistura para a construção de curvas de calibração pode apenas minimizar os erros do uso da curva de calibração com padrão externo, mas pode não apresentar o resultado correto, pois a mistura sintética não reproduz a complexidade de uma amostra real. No presente estudo, conforme relatado anteriormente, a curva de calibração foi construída levando em consideração o efeito da matriz.

A utilização de GCxGC/qMS permitiu a separação total dos compostos nitrogenados da matriz na segunda dimensão. Um exemplo pode ser observado na **Figura 4**, em que a separação do indol, C1-naftaleno e C1-tetra-hidro-naftaleno não teria sido conseguida por GC/qMS sem a utilização de etapas de pré-fracionamento.

Estes resultados demonstram que o método desenvolvido pode ser utilizado para fins quantitativos, pois resultou em espectros de massas de maior pureza espectral, com altos valores de similaridade (895, 878, 887), comprovando que o sinal detectado corresponde a um único composto.

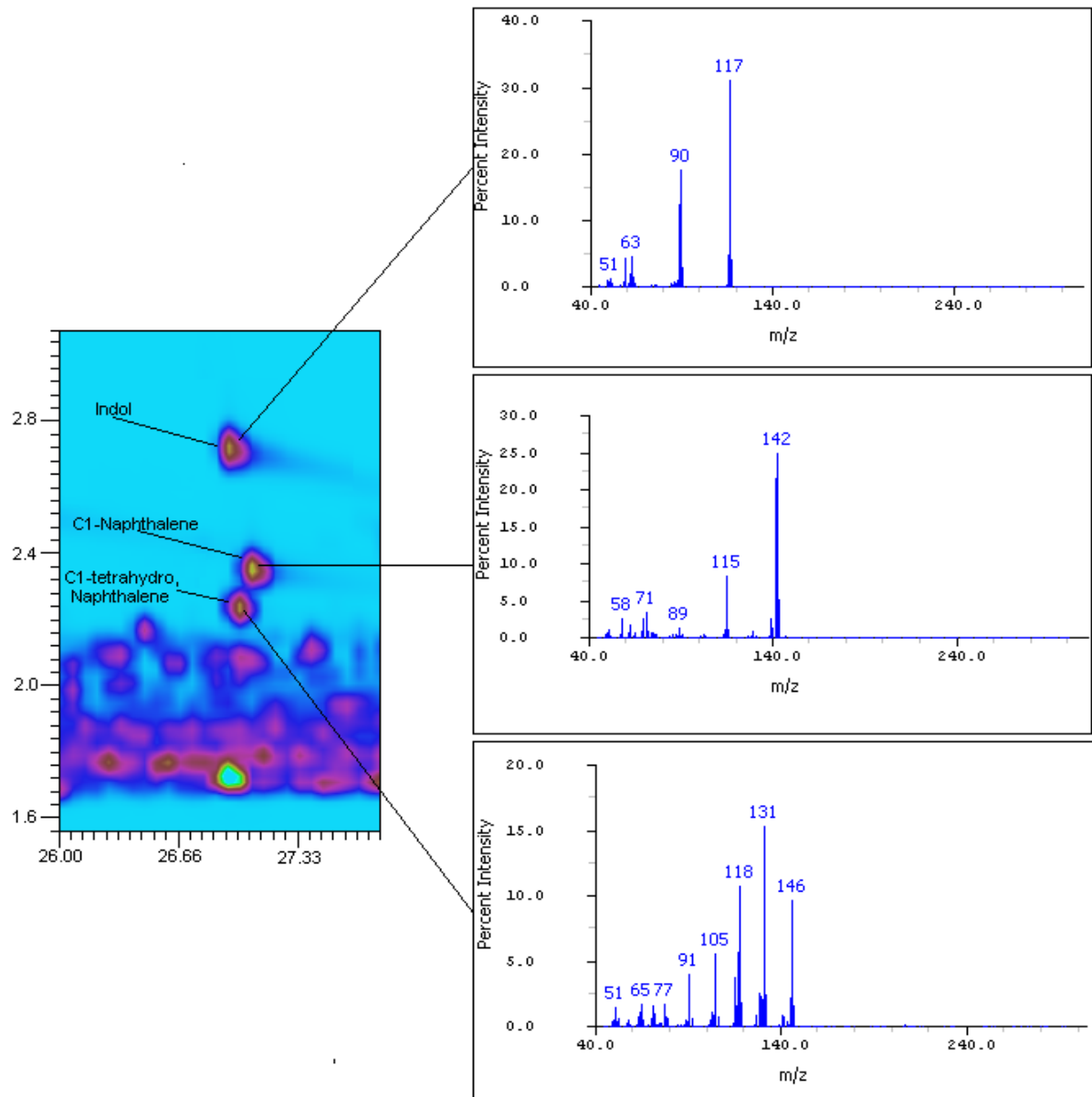


Figura 6. Diagrama bidimensional mostrando a co-eluição do indol, C1-naftaleno e C1-tetrahidronaftaleno na primeira dimensão e os respectivos espectros de massa.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A quantificação dos compostos nitrogenados através da injeção direta da amostra de diesel, sem qualquer outro tipo de separação prévia dos compostos nitrogenados da matriz, através do método de adição de padrão por GC×GC/qMS apresentou alta sensibilidade, indicando a aplicabilidade da técnica para baixas concentrações presentes neste tipo de amostra. Esta é uma técnica analítica válida com uma boa seletividade e elevada sensibilidade para a detecção de compostos com forte interferência da matriz. O método tem um limite de detecção baixo (menos de 0,005 mg L⁻¹) e limite de quantificação menor do que 0,15 mg L⁻¹ para todos os compostos nitrogenados.

Devido ao efeito da matriz, altas concentrações de compostos nitrogenados podem ser obtidas quando são utilizadas as curvas de calibração externa para a quantificação destes compostos em amostras de diesel. Portanto, a curva de calibração externa não pode ser usada neste caso, porque os resultados podem levar a quantificações incorretas, visto que, a presença de hidrocarbonetos, por exemplo, pode afetar a detecção de compostos nitrogenados mesmo em separações bidimensionais.

Os compostos nitrogenados presentes no diesel podem ser quantificados de forma eficiente por GC×GC/qMS, sem fracionamento prévio, utilizando o método de adição de padrão.

CAPÍTULO II

5. FRACIONAMENTO EM COLUNA ABERTA DE SÍLICA COM COBRE ADSORVIDO

5.1 EXPERIMENTAL DO FRACIONAMENTO

5.1.1 Preparação da solução padrão para teste de recuperação

As soluções estoque dos padrões indol, metil indol, metil quinolina, isoquinolina, acridina, carbazol, pireno, antraceno, acenafteno, fluoreno foram preparados em diclorometano na concentração de 1000 mg L^{-1} para cada composto. De cada solução de 1000 mg L^{-1} foi retirado 1 mL sendo misturados, formando a solução de nitrogenados de 100 mg L^{-1} . A solução do padrão interno, bifenila, foi adicionada na concentração de 200 mg L^{-1} .

5.1.2 Processo de impregnação da sílica

A sílica gel 60, usualmente empregada para cromatografia em camada delgada (Merck, 70-230 mesh) foi funcionalizada com cobre, através do contato de 20 g de sílica com 100 mL de solução aquosa de cloreto de cobre $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 3 h, agitando-a vagarosamente a cada 20 min. O excesso de solução foi retirado e a sílica foi seca em estufa por 12 h a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, a sílica é resfriada até atingir temperatura ambiente e foi lavada exaustivamente com água (até eliminação de todo o cobre não adsorvido) e com etanol por 3 vezes, sendo novamente seca em estufa por 12 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.3 Fracionamento em coluna aberta

Dois gramas de sílica funcionalizada, previamente ativada (150°C por 12h), foi empacotada em coluna de vidro com dimensões de 25 mm de diâmetro por 250 mm de comprimento, e no topo foi adicionado 1 mL da mistura de padrões de 100 mg L^{-1} . Quintuplicatas foram realizadas e denominadas col I1, I2, I3, I4, e I5. As colunas foram eluídas com 7 mL de uma mistura hexano/tolueno (1:1) denominada fração 1 (F1), 35 mL de hexano/diclorometano (6:4) denominada fração 2 (F2) e 50 mL de diclorometano com 10% de dietilamina denominada fração 3 (F3). As frações

F1, F2 e F3, após evaporação dos solventes, com nitrogênio gasoso, foram diluídas em 1 mL de diclorometano e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/qMS).

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS USANDO SÍLICA IMPREGNADA COM COBRE

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em amostras de diesel podem eluir na mesma região de alguns compostos nitrogenados aromáticos, dificultando a sua identificação e detecção, devido às semelhanças físico-químicas e por se apresentarem em maior concentração neste tipo de matrix. Portanto, a separação prévia desses compostos auxilia na detectabilidade das análises cromatográficas. A técnica de separação foi testada usando uma mistura de padrões contendo 4 HPAs e 6 compostos nitrogenados cujas estruturas podem ser visualizadas na **Tabela IV**. Bifenila foi usada como padrão interno. Os 4 HPAs escolhidos para a análise foram aqueles comumente reportados na literatura e que se apresentam em maior intensidade no combustível.¹²⁷ Os 6 compostos nitrogenados estudados representam as principais classes de compostos nitrogenados no diesel.¹⁰

5.2.1 Teste de Recuperação por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectroscopia de Massas (GC/qMS)

A **Figura 7** mostra o cromatograma do íon total (GC/qMS modo de varredura) da mistura de padrões de nitrogenados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos usados para os testes com a coluna de sílica impregnada com cloreto de cobre. Na mesma Figura se tem os cromatogramas do íon total das frações 1, 2 e 3 respectivamente, obtidos no fracionamento. Os resultados de recuperação obtidos no processo de extração de nitrogenados estão apresentados na **Tabela IV**.

De acordo com o conceito de neutralidade e basicidade de Lewis, as propriedades dos compostos nitrogenados aromáticos são assinaladas segundo a presença, ou não, de um par eletrônico não ligante do nitrogênio e a configuração eletrônica apresentada pelos anéis aromáticos destas moléculas. Quando o par de elétrons não ligantes do nitrogênio não participa da nuvem eletrônica do anel

aromático, a molécula é caracterizada como uma base de Lewis, como por exemplo, a quinolina e a acridina (**Tabela IV**). Por outro lado, o carbazol, composto heteroatômico constituído por um sistema dibenzopirrol é caracterizado, segundo o conceito de basicidade de Lewis, como uma molécula heterocíclica aromática não básica (ou neutra). A principal diferença entre as interações dos compostos nitrogenados básicos e não básicos com a fase estacionária é a presença da ligação N-H nos compostos não básicos os quais podem interagir fortemente por ligações de hidrogênio (ligações tipo dipolo-dipolo).¹¹⁷

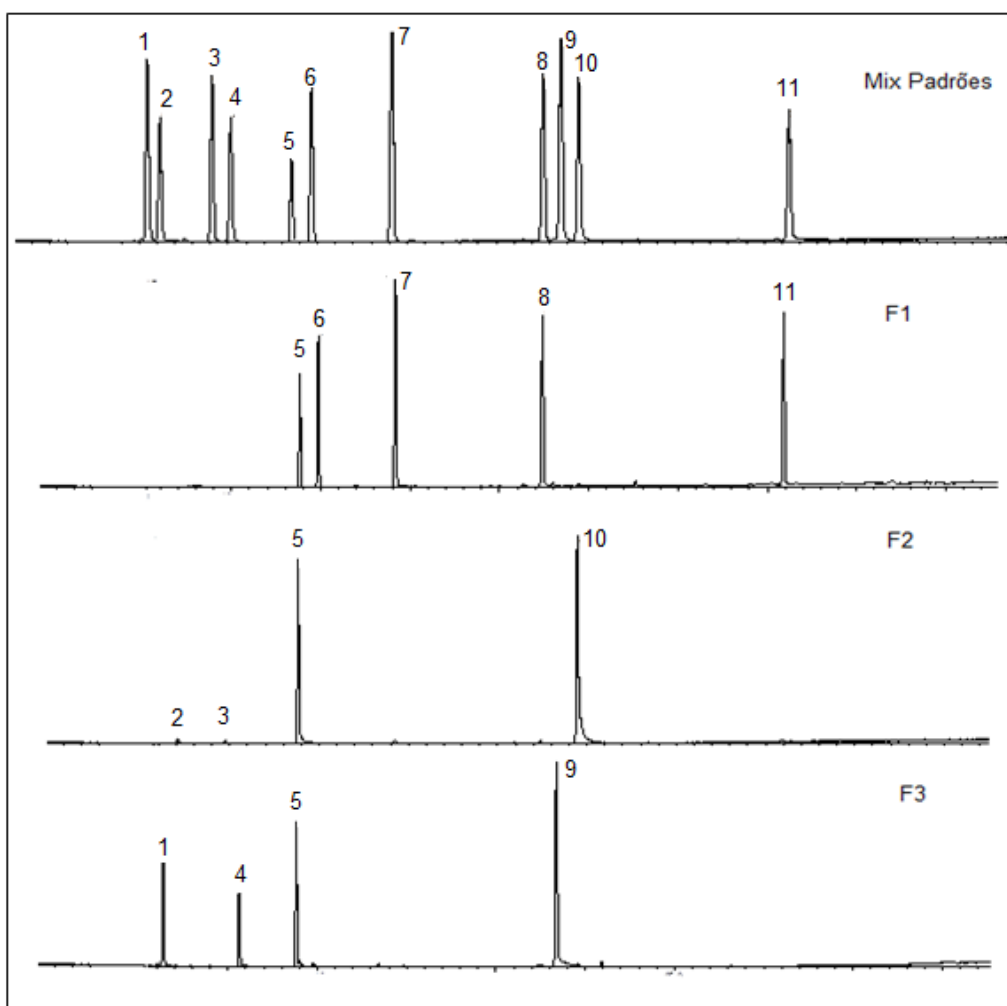
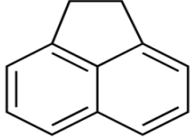
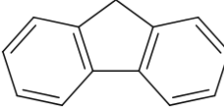
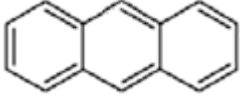
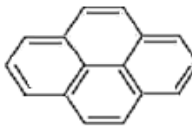
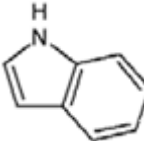
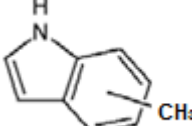
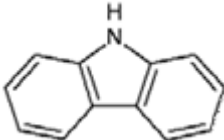
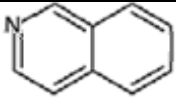
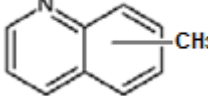
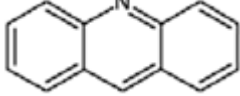


Figura 7. Cromatograma de íon total (TIC) obtido por análise GC/qMS da mistura de padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos e nitrogenados 100 mg L⁻¹, Fração1 (F1), Fração2 (F2) e Fração3 (F3). *Condições cromatográficas descritas na seção 3.2.1.*
Legenda: Ordem de eluição dos compostos no mix de padrões: 1- Isoquinolina, 2- Indol, 3- Metil indol, 4- Metil quinolina 5- Bifenila (PI), 6- Acenafteno, 7- Fluoreno, 8- Antraceno, 9- Acridina, 10- Carbazol e 11- Pireno.

Tabela IV. Características dos padrões usados e resultados dos testes de recuperação (%) dos compostos monitorados na mistura de padrões de hidrocarbonetos poli aromáticos e nitrogenados.

Classe	Pico	Padrões usados		Fração 1		Fração 2		Fração 3	
		Nome	Fórmula	Rec. (%)	RSD	Rec. (%)	RSD	Rec. (%)	RSD
Hidrocarbonetos	6	acenafteno		75,0	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	7	fluoreno		80,1	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	8	antraceno		86,3	3,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	11	pireno		99,8	4,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nitrogenados neutros	2	indol		n.d.	n.d.	1,5	0,1	n.d.	n.d.
	3	metil indol		n.d.	n.d.	1,4	1,1	n.d.	n.d.
	10	carbazol		n.d.	n.d.	68,9	3,6	n.d.	n.d.
Nitrogenados básicos	1	isoquinolina		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24,7	4,7
	4	metil quinolina		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32,0	1,5
	9	acridina		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	60,8	6,5

Rec.: Recuperação; RSD: Desvio padrão relativo; nd: não detectado; Fração 1 - 7 mL hexano/tolueno (1:1); Fração 2 - 35 mL hexano/diclorometano (6:4) e Fração 3 - 50 mL diclorometano/10% dietilamina.

A partir dos dados apresentados na **Tabela IV**, podemos verificar que a fração eluída com hexano/diclorometano (F1) apresentou os HPA (neutros) e na fração 2 (F2) foram encontrados os compostos nitrogenados não básicos com núcleo indólico (indol, metil indol e carbazol). Os compostos nitrogenados básicos, com núcleo quinolínicos, ficaram mais fortemente retidos na sílica modificada e só foram eluídos na fração 3 (F3), comprovando a eficiência do método proposto para a separação entre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os compostos nitrogenados. Além disso, conseguiu-se uma separação em básicos e não básicos.

Os resultados dos testes de recuperação mostraram uma boa recuperação para os hidrocarbonetos de maior massa molecular, e uma recuperação razoável para os demais hidrocarbonetos e para o carbazol. No entanto, para os compostos nitrogenados de núcleo quinolínicos esta recuperação não foi expressiva. A razão da baixa recuperação pode ser devida à adsorção fortemente favorecida pela reação ácido/base de Lewis entre os compostos básicos de nitrogênio, os quais dispõem de pares de elétrons livres (base de Lewis), e o cobre na sua forma oxidada (Cu^{2+}), deficiente em elétrons (ácido de Lewis).⁵⁴ A ligação entre o composto nitrogenado e o metal é tipicamente mais fraca que uma ligação covalente, mas é mais forte que aquelas envolvidas na adsorção física e por isso, a necessidade do uso de solventes que consigam romper esta ligação.

Os compostos indol e metil indol ficaram retidos na sílica, provavelmente pela forte atração desses compostos pelo cobre. Os metais de transição na forma de alguns óxidos, normalmente são capazes de interagir com moléculas aromáticas, sulfuradas e nitrogenadas, por complexação- π . Como mencionado anteriormente, a presença da ligação N-H possibilita a forte interação com a fase estacionária por ligações de hidrogênio.¹¹⁷ Além disso, os compostos não básicos (indol e carbazol) podem ser adsorvidos tanto por sítios ácidos quanto por sítios básicos, o que favorece adsorção dos nitrogenados não básicos pelo adsorvente impregnado com cobre. Devido ao impedimento estérico do carbazol, este é menos retido na fase estacionária, em comparação com os outros compostos não básicos estudados (indol e metil indol). Portanto, a basicidade ou neutralidade dos compostos é a chave do processo de adsorção do composto nitrogenado nos sítios da sílica impregnada com metal.

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O fracionamento com a utilização da sílica impregnada com cobre para a separação dos compostos nitrogenados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e em dois grupos distintos, básicos e não básicos, pode ser considerado eficiente, pois foi possível a separação destes compostos como pode ser observado nas análises das três frações por GC/qMS. No entanto, a recuperação destes compostos não foi satisfatória, observou-se uma boa recuperação para os hidrocarbonetos aromáticos, mas uma baixa recuperação dos compostos nitrogenados, devido à forte interação dos íons metálicos com esses compostos, principalmente os nitrogenados não-básicos. Contudo, há a necessidade de um fracionamento mais efetivo ou utilização da GCxGC sem etapa de pré-fracionamento para a análise de amostra real.

CAPÍTULO III

6. MICROEXTRAÇÃO SORTIVA COM BARRA CONTENDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE *BIOCHAR* DE CASCA DE ARROZ

6.1 EXPERIMENTAL DA MICROEXTRAÇÃO SORTIVA COM BARRA

6.1.1 Obtenção do *Biochar*

O *biochar* utilizado neste estudo foi obtido a partir da pirólise da casca de arroz em leito fixo utilizando-se um forno vertical com reator de quartzo (**Figura 8**) a uma temperatura de 650 °C com taxa de aquecimento de 100 °C min⁻¹, com fluxo de 1,0 dm³ min⁻¹ de N₂.

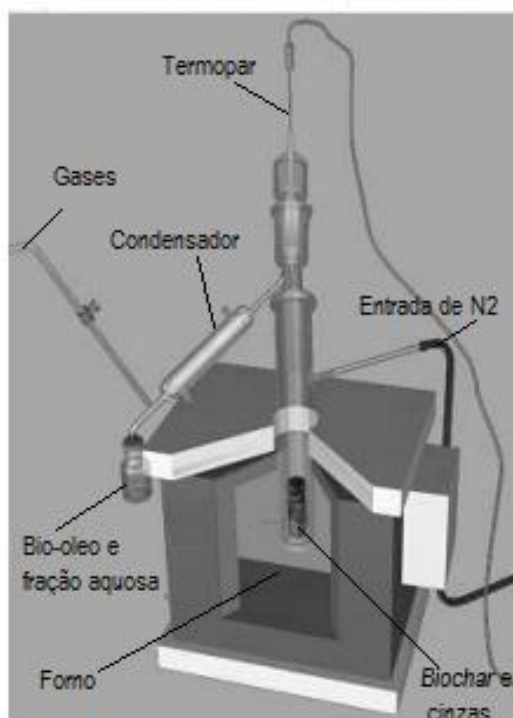


Figura 8: Esquema representativo do forno vertical utilizado no processo de pirólise.

6.1.2 Preparação do Carvão Ativado

O *biochar* obtido no processo de pirólise apresentou baixa porosidade e baixa área superficial ($223 \pm 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por essas razões, a capacidade de adsorção do carvão foi alterada por modificações na sua estrutura original através da ativação

química tornando o carvão ativado, ou seja, fazendo com que ele tivesse um acréscimo em uma de suas características físicas, neste caso, a porosidade.

No processo químico de ativação, o *biochar* foi colocado em contato com o ativador químico, carbonato de potássio (Aldrich, 99%) em uma razão mássica de 1:3 de carvão/ K_2CO_3 , e submetido ao aquecimento em forno horizontal (Thermolyne mod. 21100) (**Figura 9**) sob fluxo de N_2 de $5\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. A temperatura foi elevada a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final de 800°C permanecendo nesta temperatura por 2h. Após a ativação, seguiram-se as etapas de resfriamento, moagem, lavagem com água destilada até pH 7 e secagem do material em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante à noite.

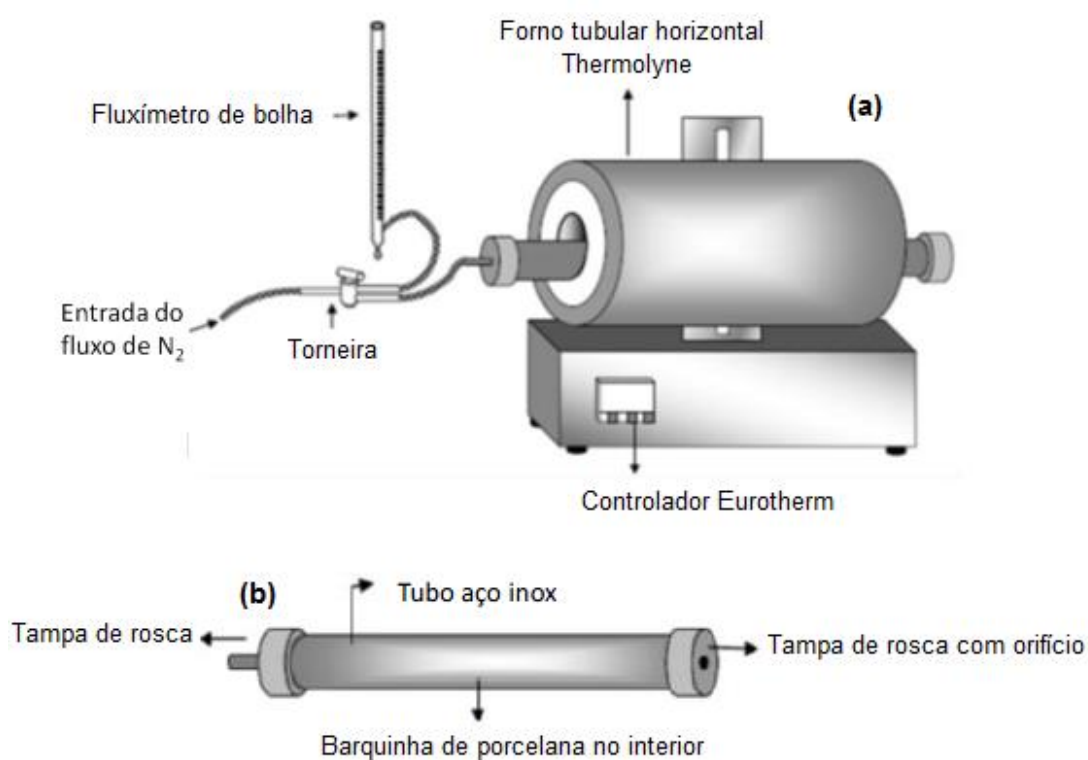


Figura 9: Esquema representativo do forno horizontal utilizado na ativação do *biochar* (a) e ampliação do tubo onde se coloca a barquinha com a amostra (b). Adaptada da referência 128.

6.1.3 Técnicas de Caracterização do Biochar e do Carvão Ativado

6.1.3.1 Análise Imediata e Análise Elementar

A análise imediata das amostras em estudo envolveu a determinação do seu teor em matéria volátil e umidade segundo o método proposto por Galhetas.¹²⁸ Além destas análises, pode-se quantificar os elementos, como o hidrogênio, nitrogênio, assim como o carbono (componente majoritário), através da análise elementar (CHN). Para a análise elementar foi empregado o método ASTM D-5373,¹²⁹ utilizando-se o instrumento da LECO Corporation, modelo TruSpec CHN.

Para a determinação da umidade colocou-se cerca de 1 g de carvão não ativado em uma barquinha de cerâmica e secou-se a amostra durante 2 horas em estufa a 105 °C. Na sequência, retirou-se a barquinha da estufa e esta foi colocada em dessecador até atingir a temperatura ambiente. A barquinha foi pesada e voltou para estufa por mais duas horas. O procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. Por diferença de massa obteve-se o percentual de umidade na amostra.

A amostra seca foi então utilizada para a análise de matéria volátil do carvão não ativado. A matéria volátil foi determinada em forno horizontal (Thermolyne mod. 21100), sob fluxo de N₂ (10 cm³ s⁻¹). A barquinha com a amostra seca foi introduzida no forno e aquecida com uma taxa de 15 °C min⁻¹ até 900 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 min. Depois de esfriar sob fluxo de N₂, a amostra foi pesada por diferença de massa, obteve-se o percentual de compostos voláteis. A determinação da perda de massa das amostras foi realizada em uma balança analítica (Mettler, AE 240) com precisão 0,01 mg.

6.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A análise por infravermelho foi utilizada para investigar quais grupos funcionais estavam presentes na superfície do carvão ativado. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises D105 do Departamento de Química Inorgânica do

IQ/UFRGS. A amostra foi diluída em pastilha de KBr e analisada em um amplo espectro de número de onda (400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) com número de escaneamentos igual a 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

6.1.3.3 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

O pH para o qual a carga superficial total é zero é designado de pH no ponto de carga zero, pH_{PZC} (PZC do inglês *Point of Zero Charge*). As medições do pH_{PZC} podem ser realizadas usando soluções com diferentes percentagens mássicas de carvão determinadas por titulação mássica.¹³⁰ Neste caso, o pH da mistura irá depender da quantidade de carvão num determinado volume de água e atinge um valor estável após adição de excesso de carvão.

O pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi determinado por titulação mássica reversa seguindo o método proposto por Noh e Schwarz.¹³⁰ As medições de pH foram feitas com um medidor de pH Symphony modelo SP70P (VWR, Pennsylvania). Em um frasco contendo a amostra seca (100 mg) foi adicionado de 0,9 mL de água Milli-Q desaerada com N_2 (para eliminação de CO_2) para se obter uma razão mássica de 10% carvão/ H_2O . A mistura foi borbulhada com nitrogênio, selada e ficou sob agitação à temperatura ambiente. O pH é medido depois de 24 h (no mínimo). Após a medição do pH, foi adicionado ao mesmo frasco um volume de água adequado para obtenção da razão mássica carvão/ H_2O de 8% e o procedimento é repetido como descrito anteriormente. E assim, o procedimento é realizado igualmente para as razões mássicas de 6, 4 e 2% sucessivamente. Após as cinco medições de pH, um gráfico é gerado a partir do pH de equilíbrio em função da fração mássica do sólido, onde o pH de equilíbrio no patamar da curva corresponde ao pH_{PZC} da amostra.

6.1.3.4 Isotermas de Adsorção de N_2

Para determinação das características físicas dos carvões ativados e não ativados foi utilizado o método B.E.T (proposto por Brunauer, Emmet e Teller). A caracterização superficial da amostra (50 mg previamente desgaseificada sob vácuo a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h) foi realizada por isotermas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

medidas automaticamente com um Equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020 (Micromeritics, Germany). A partir dos dados de adsorção de N₂, a área superficial, a porosidade e o volume de poros foram avaliados.

6.1.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para visualizar as microestruturas dos carvões ativados e não ativados. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA10. Utilizando uma voltagem de 15 kV, foram realizadas ampliações de 5000 (10 µm), 25000 (1 µm) e 150000 (100 nm) vezes. Para a realização das análises foi necessária a metalização das amostras com ouro. Os carvões foram depositados em suporte contendo uma fita de carbono, e em seguida, uma camada de ouro foi depositada sobre estes carvões. Posteriormente, foi realizada a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) nas amostras. Esta análise permite obter uma leitura qualitativa dos elementos químicos que se encontram no material analisado, assim como, realizar o mapeamento elementar nas superfícies dos sólidos. Foram mapeadas as superfícies das amostras relativas a 60 µm para o carvão não ativado e 30 µm para o carvão ativado das micrografias obtidas anteriormente pelo MEV.

6.1.4 Adsorção em Fase Líquida

Para que os carvões ativados sejam aplicados com sucesso em um determinado processo de adsorção é necessário o conhecimento da cinética do processo e a obtenção de resultados de equilíbrio.¹³¹

Visando a utilização do carvão ativado como adsorvente nas barras sortivas, foi considerado interessante realizar um estudo preliminar, para a verificação da capacidade de adsorção do carvão ativado obtido do *biochar* da casca de arroz para os compostos nitrogenados do diesel, a partir de ensaios de adsorção líquida.

A escolha dos compostos nitrogenados teve por base o fato de serem os representantes das classes de compostos nitrogenados comumente presentes em

amostras de diesel, como referido anteriormente neste estudo. Indol, carbazol, isoquinolina e acridina foram dissolvidos separadamente em uma mistura hexadecano/tolueno (1:1) e foram preparadas soluções em diferentes concentrações dos compostos nitrogenados individuais em uma mistura de hexadecano, tetradecano e nonano, compostos majoritários no diesel, a fim de se aproximar da matrix do combustível.

Para os estudos de cinética, 10 mg do carvão ativado foram misturadas com 3 mL da solução do composto nitrogenado, na concentração de 0,025 mg L⁻¹, sob agitação de 700 rpm à temperatura ambiente. As amostras foram coletadas em 30 min, 1 h, 3 h e 6 h. Os ensaios foram realizados separadamente para cada composto. A concentração residual foi analisada por espectrofotômetro UV-Vis (Genesis 10S UV-Vis spectrophotometer), em uma gama de comprimentos de onda de 250 nm a 450 nm para todos os compostos.

A quantidade adsorvida dos compostos foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: q_{ads} é a quantidade do composto adsorvido pelo carvão ativado (mg g⁻¹) no tempo t, C_0 é a concentração inicial (mg L⁻¹), C_t é a concentração no tempo t (mg L⁻¹), V é o volume (L) da solução adicionada e M é a massa do carvão ativado (g).

A concentração no tempo t é obtida através da equação da reta da curva de calibração construída para cada composto, obedecendo a lei de Lambert-Beer.

O estudo da adsorção de equilíbrio foi realizado com 10 mg de carvão e 3 mL de solução com diferentes concentrações (0,01, 0,0125, 0,025, 0,05 e 0,1 mg L⁻¹) sob agitação de 700 rpm por 1 h (tempo de equilíbrio selecionado devido aos resultados dos estudos de cinética). As concentrações residuais foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis e a quantidade adsorvida foi calculada utilizando a Equação 3.

6.1.5 Microextração Sortiva com Barras

As barras sortivas foram preparadas conforme procedimento padrão do laboratório da Universidade de Lisboa, sob a orientação do prof. Dr. José Manuel Florêncio Nogueira, durante o período de estágio Sanduíche realizado na referida Universidade.^{25, 94-96} Tubos cilíndricos ocos de polietileno (7,5 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro) foram revestidos com fita adesiva e posteriormente recobertos com o carvão ativado (obtido a partir do *biochar* da casca de arroz). A quantidade de material adsorvente fixado foi em torno de 2 mg. Previamente ao uso, as barras foram pré-condicionadas em heptano. Em um frasco de vidro, contendo um agitador magnético, foram adicionados 10 mL da mistura de nonano, tetradecano e hexadecano (denominada de diesel sintético).

Para os ensaios com a amostra real (denominada diesel comercial) foram adicionados 10 mL do diesel comercial (diluído 5x (v/v) com a mistura de diesel sintético) fortificado com 200 µL da mistura de padrões (indol, carbazol, acridina e isoquinolina dissolvidos em hexadecano) em três diferentes concentrações: 0,1, 0,25 e 0,0125 mg L⁻¹. Os ensaios foram realizados com velocidade de agitação de 700 rpm e tempo de extração de 1 h à temperatura ambiente. Para a retroextração as barras foram removidas da amostra e colocadas em frascos de 2 mL que continham o solvente de dessorção, 200 µL de acetronitrila/metanol (1:1) dentro de um *insert*, para garantir a imersão total da barra. Após, foi realizada a extração em ultrassom por 30 min, à temperatura constante de 25 °C. Posteriormente a retroextração, as barras foram removidas, os frascos selados e foram realizadas as análises cromatográficas no GCxGC/qMS. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Também foram realizados ensaios em branco usando o mesmo procedimento descrito anteriormente sem fortificação.

O método proposto foi denominado BAµE-LD/GCxGC-qMS, microextração sortiva com barras seguida da dessorção líquida e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao espectrômetro de massas (do inglês *bar adsorptive microextraction by liquid desorption and analysis by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a quadrupole mass spectrometry detector*).

6.1.5.1 Recuperação dos Ensaio de Microextração

Este parâmetro foi calculado comparando-se a resposta obtida para o analito adicionado na matriz, e posteriormente extraído na microextração, com a resposta obtida para o analito nas amostras comerciais fortificadas e, não extraídas, as quais representam 100%. Para a avaliação da recuperação, foram utilizadas concentrações em três níveis de concentração: baixo, médio e alto (0,0125, 0,25 e 0,1 mg L⁻¹), de acordo com a curva de calibração do método de adição de padrão, descrita no item 4.1.2.

6.1.5.2 Validação da Metodologia BAμE-LD/GCxGC-qMS

A validação da metodologia para a linearidade, limites de detecção e quantificação foi realizada conforme descrito no item 4.1.2.

A precisão da análise dos extratos obtidos utilizando-se o carvão ativado como adsorvente foi determinada, em único dia, pela análise da amostra fortificada com 0,1 mg L⁻¹ da mistura de padrões injetada 6 vezes. A precisão intermediária foi determinada pela repetição do estudo da repetibilidade durante três dias distintos. A precisão foi calculada usando o desvio padrão relativo (RSD%) destes valores.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MICROEXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS COM CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO *BIOCHAR* DE CASCA DE ARROZ

6.2.1 Características Físicas e Químicas dos Carvões

6.2.1.1 Análise Elementar, Teor de Umidade e Matéria Volátil

A análise química revelou que o *biochar* obtido da pirólise da casca de arroz apresenta baixo teor de matéria volátil, com valor de 8,7%, mostrando que houve

uma boa conversão da biomassa, pois restaram poucos compostos orgânicos não pirolisados. O teor de umidade também foi baixo, menor que 2%. A análise elementar mostrou que a composição do carvão ativado é 10,06% de carbono, 0,33% de hidrogênio e 0,07% de nitrogênio. Segundo Skrifvars¹³² e Yalçın¹³³ a sílica é o principal componente das cinzas da casca de arroz, representando cerca de 95%.

6.2.1.2 Análise da Área Superficial e Porosidade do biochar

Nas **Figuras 10, 11, 12 e 13** estão apresentadas as curvas com a caracterização de área superficial e porosidade para o biochar e carvão ativado. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, do carvão não ativado e do carvão ativado. As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) – **Figura 10**. Para a distribuição de tamanho de poros, usou-se o método BJH¹³⁴ (Barret, Joyner and Halenda) – **Figura 11**, para a determinação de mesoporos e os métodos DFT¹³⁵ (Density Functional Theory) – **Figura 12** e método de Horvath Kawazoe¹³⁶ para microporos – **Figura 13**.

O *biochar* ativado (será denominado carvão ativado) apresentou um maior volume de N₂ adsorvido em comparação com o *biochar* não ativado. A área superficial obtida para o *biochar* não ativado foi de $223 \pm 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que para o carvão ativado foi de $1850 \pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas apresentam elevada adsorção de N₂ em baixas pressões indicando a natureza predominantemente microporosa do carvão ativado e até mesmo da amostra não ativada.

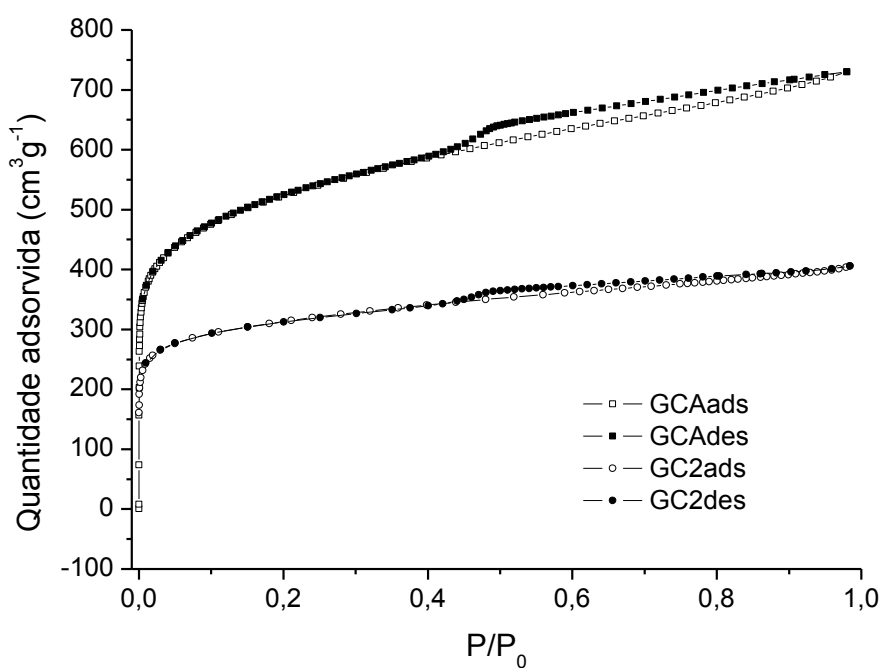


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado (GCA) e não ativado (GC2).

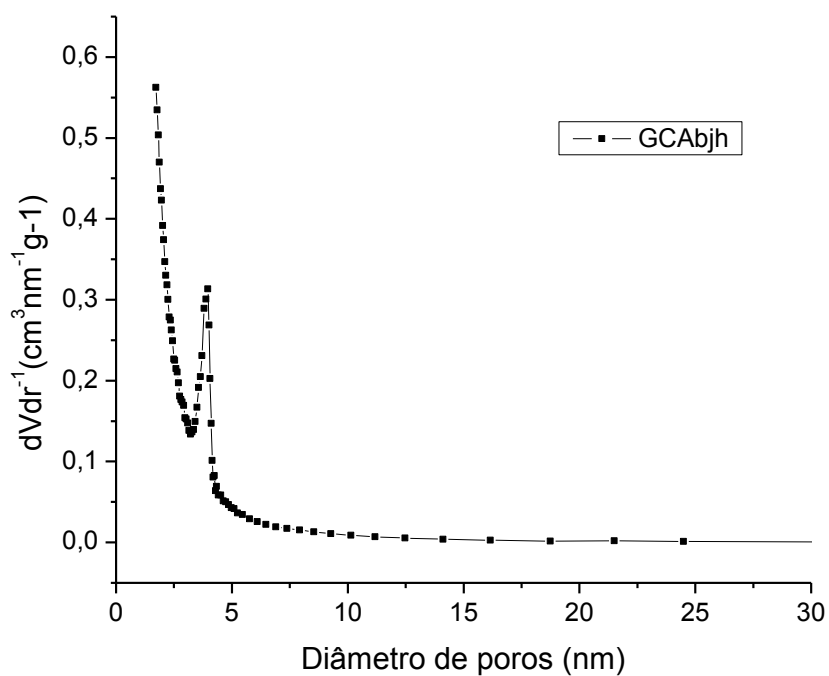


Figura 11. Curva de distribuição de mesoporos pelo método BJH para o carvão ativado (GCAbjh).

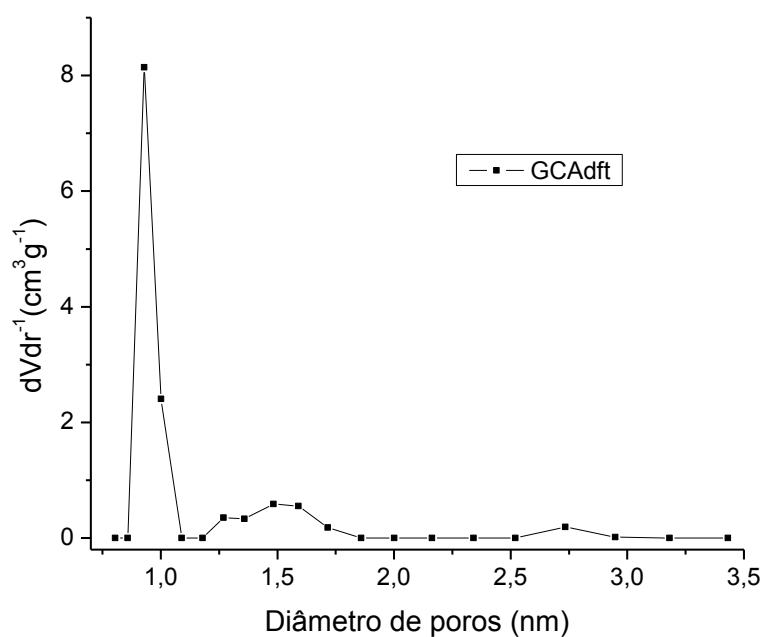


Figura 12. Curva de distribuição de microporos pelo método DFT para o carvão ativado (GCAdft).

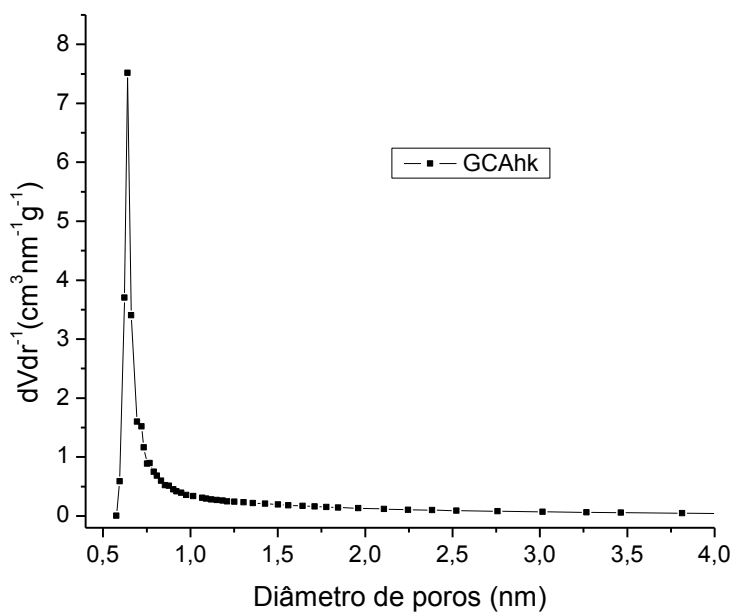


Figura 13. Curva de distribuição de microporos pelo método de Horvath Kawazoe para o carvão ativado (GCAhk).

O *biochar* não ativado apresenta relativa porosidade, porém com baixa qualidade e com muitas impurezas. Os resultados de área superficial para o *biochar* não ativado são similares aos obtidos por Yalçın e Sevinç¹³³ (200 m² g⁻¹) que utilizaram um processo distinto para obtenção do carvão da casca de arroz. No processo de ativação com ZnCl₂ realizado por Yalçın e Sevinç¹³³, a maior área superficial obtida foi de 480 m² g⁻¹ com uma relação de 1:10 carvão/ativante enquanto que neste estudo com a utilização de K₂CO₃ conseguiu-se uma área superficial de 1850 m² g⁻¹ com uma relação de 1:3 carvão/ativante. O carvão ativado obtido no presente estudo quando comparado com o carvão ativado relatado por aqueles autores apresenta área superficial muito elevada. Em outros estudos que utilizaram K₂CO₃ como agente ativante para diversas biomassas as áreas superficiais obtidas foram inferiores a 1500 m² g⁻¹.^{81, 85, 89-92} A análise dos resultados obtidos neste estudo sugere que as condições do processo pirolítico adotado, juntamente com a ativação química utilizada, configuram uma rota apropriada para a obtenção de material poroso a partir da casca de arroz.

A amostra possui um pequeno número de mesoporos (**Figura 11**), mas pela distribuição do diâmetro de poro do carvão ativado observado nas **Figuras 12 e 13**, pode-se notar que a maioria dos poros está abaixo de 1 nm, configurando o material como microporoso. Os microporos são responsáveis pela elevada área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas pequenas como gases e solventes.

6.2.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir da observação das micrografias do *biochar* com magnificação de 5000 vezes (**Figura 14**) é possível observar uma estrutura lamelar e com certa porosidade.

Esta matriz porosa mostrada pelas imagens do carvão não ativado pode ser explicada pela fuga de voláteis da superfície do material, resultado da degradação térmica ocorrida no processo de pirólise. Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foram feitas análises elementares pontuais das amostras por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A **Figura 15** corresponde à amostra de *biochar*.

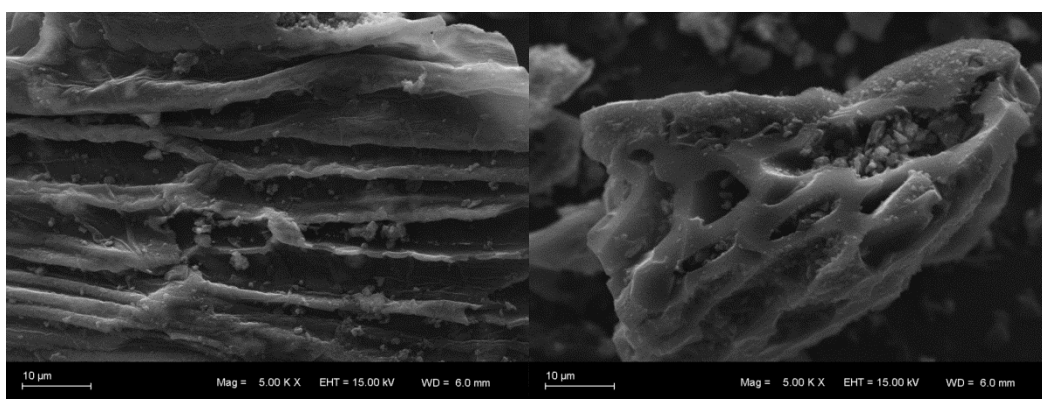


Figura 14. Micrografias do *biochar* obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 5000X.

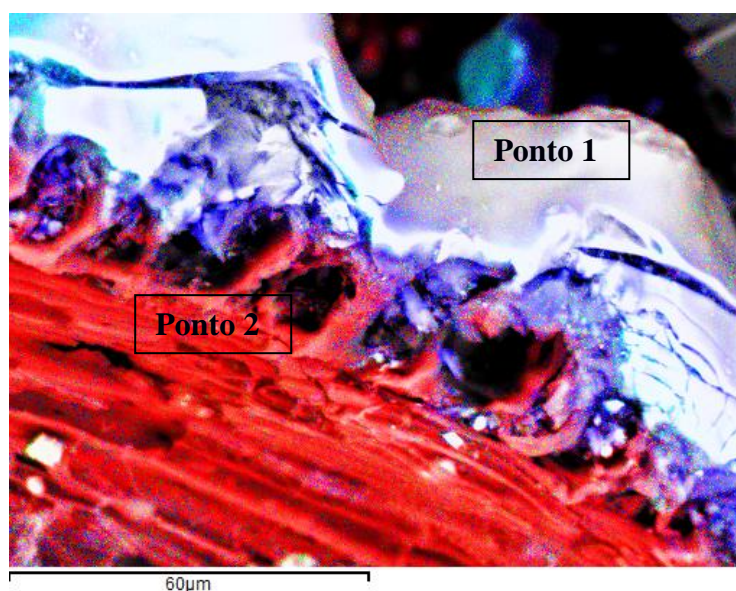


Figura 15. Micrografia do *biochar* obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X sinalizando as regiões demarcadas para a análise elementar (Ponto 1 e 2).

O mapeamento é realizado a partir de uma determinada área demarcada na micrografia. A análise de EDS é realizada sobre a superfície do material, dando como resposta a composição química da superfície e não a composição total. O resultado do EDS para esta amostra apresentou Si, O, K e C, (**Figura 16**). A **Figura 17** apresenta o mapeamento elementar para o *biochar*.

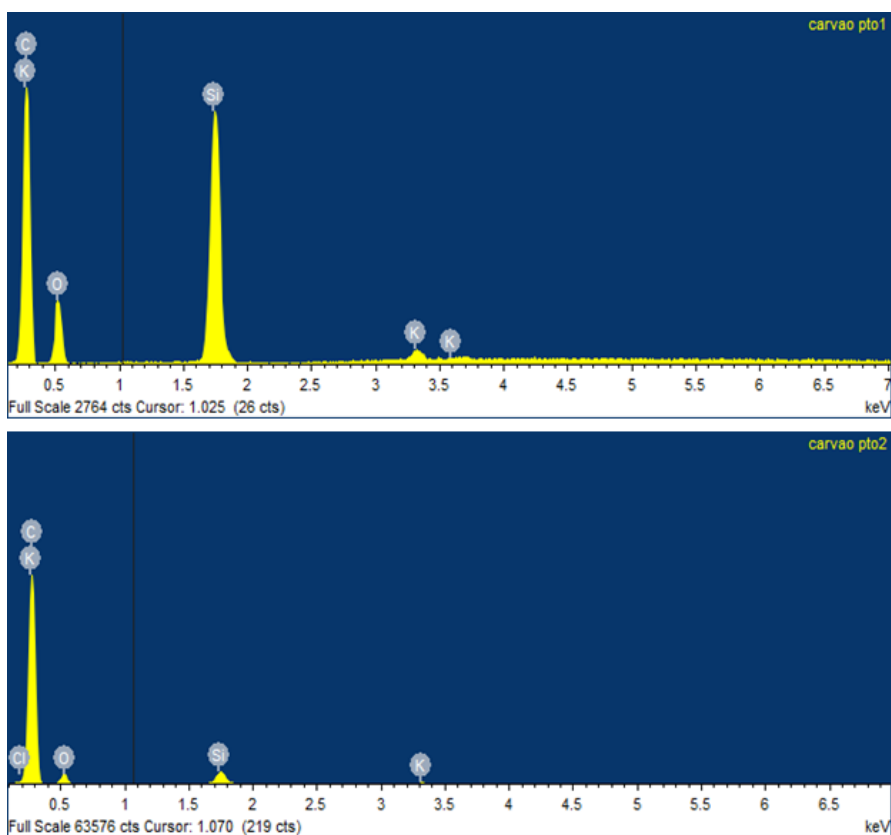


Figura 16. Análise elemental do biochar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Analisando a **Figura 15** podemos observar a presença de uma camada externa (Ponto 1) com alta concentração de sílica, enquanto a camada interna (Ponto 2) apresenta-se fibrosa com algumas inclusões de potássio.

Skrifvars *et al.*,¹²⁶ denominam “*skeleton*” esta estrutura de sílica. Os materiais resultantes da carbonização da casca de arroz apresentam particularidades em relação às outras biomassas, pois após tratamento térmico a altas temperaturas esta estrutura de sílica (*skeleton*) continua intacta. Anteriormente, no trabalho de Bharadwaj *et al.*¹³⁷ esta natureza inerte da sílica já havia sido confirmada.

Nas imagens obtidas para o carvão ativado (**Figura 18**) com magnificações de 25000X e 5000X podem ser observadas estruturas extremamente porosas. Poros com diâmetro de 1 μm a 10 μm foram medidos, comprovando mais uma vez, se tratar de um carvão microporoso.

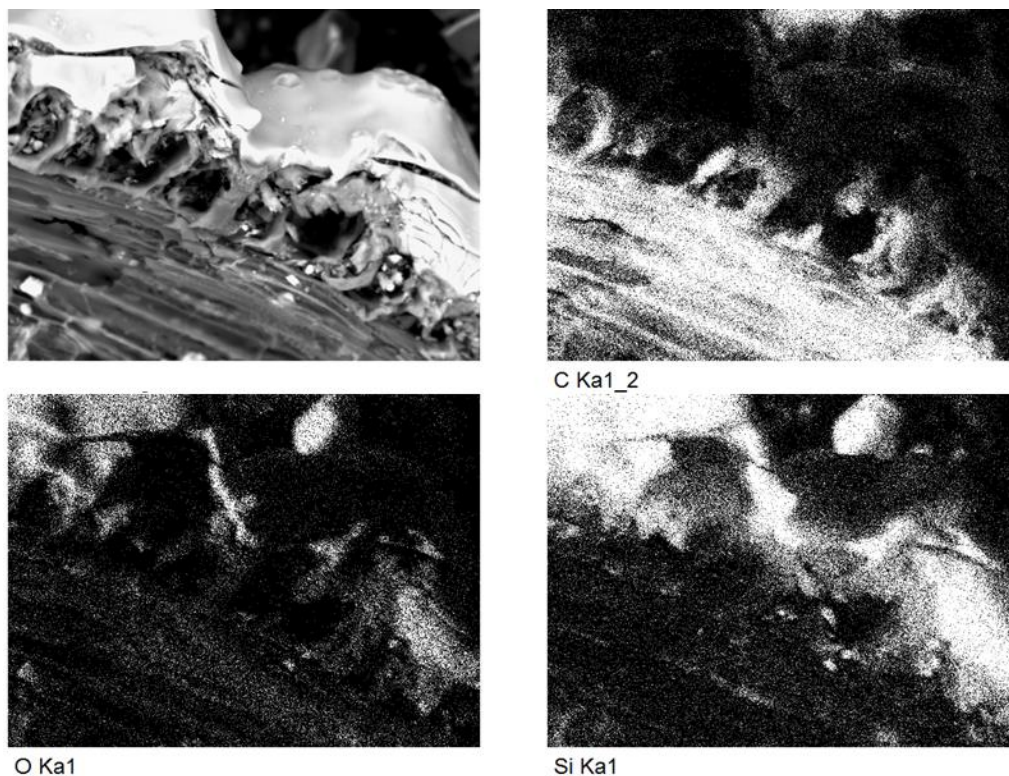


Figura 17. Mapeamento elemental da amostra de biochar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X .

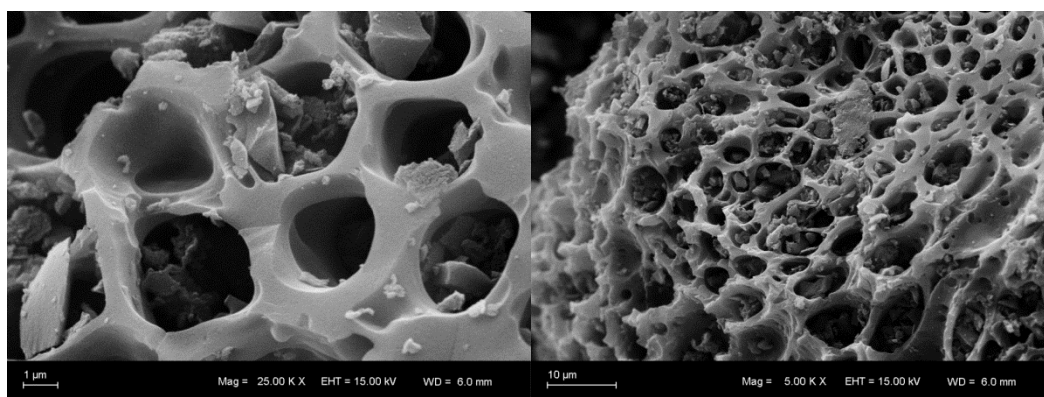


Figura 18. Micrografias do carvão ativado da casca de arroz obtidas por microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 25000X (à esquerda) e magnificação de 5000X (à direita).

Comparando as micrografias do carvão ativado (**Figura 18** à direita) e não ativado (**Figura 14**), com ampliação de 5000 vezes é possível observar, nas duas condições, que as amostras possuem uma superfície irregular, com a presença de

sulcos heterogêneos e desordenados, semelhantes a uma estrutura esponjosa. Porém, o carvão quimicamente tratado com K_2CO_3 destaca-se por possuir estruturas tubulares (nanotubos) aparentemente côncavas. Nas micrografias com ampliação de 150000 vezes (**Figura 19**) pode-se observar uma superfície microporosa a qual fornece a maior área superficial para o carvão ativado em comparação com o carvão não ativado.

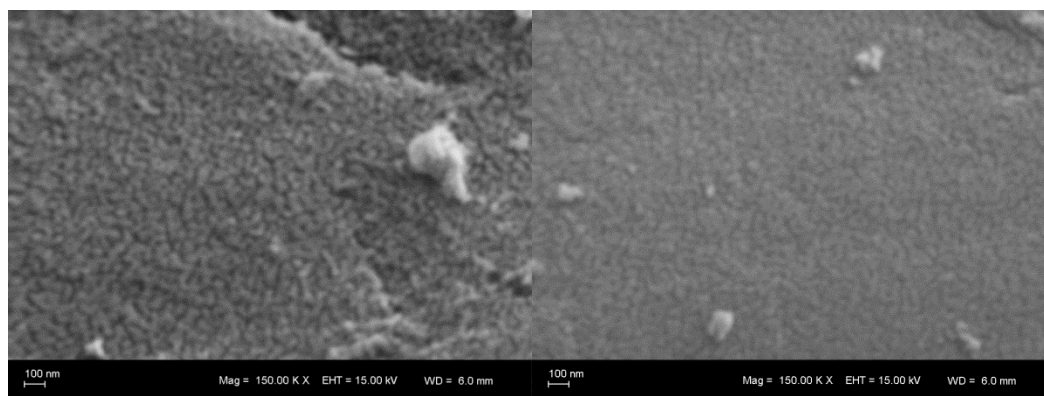


Figura 19. Micrografias do carvão ativado da casca de arroz obtidas por microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 150000X.

Destaca-se também na análise de EDS para esta amostra ativada que, como pode ser observado através da **Figura 20**, a qual foi obtida da **Figura 21** nos pontos 1 e 2, a amostra está isenta das impurezas descritas anteriormente, e que podem prejudicar a formação de um carvão ativado com porosidade estruturada. O mapeamento elementar da amostra de carvão ativado por EDS pode ser observado na **Figura 22**.

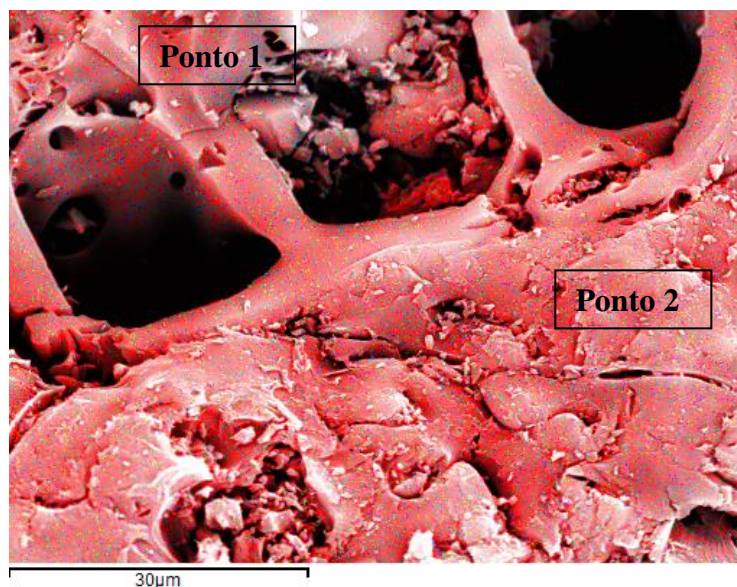


Figura 20. Micrografia do carvão ativado da casca de arroz obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X sinalizando as regiões da análise elemental (Ponto 1 e 2).

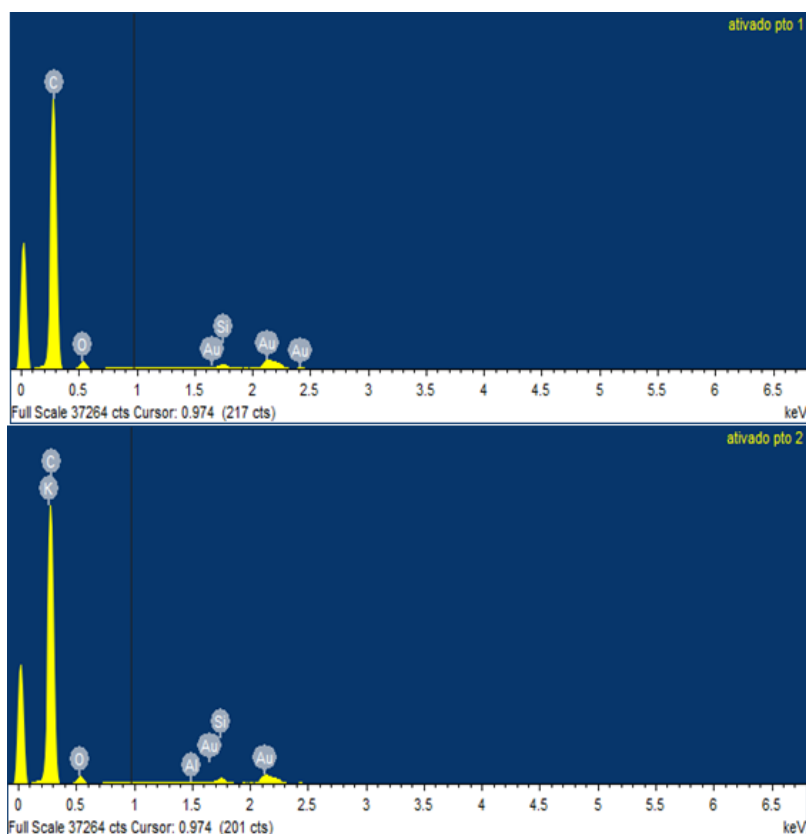


Figura 21. Análise elemental do carvão ativado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X .

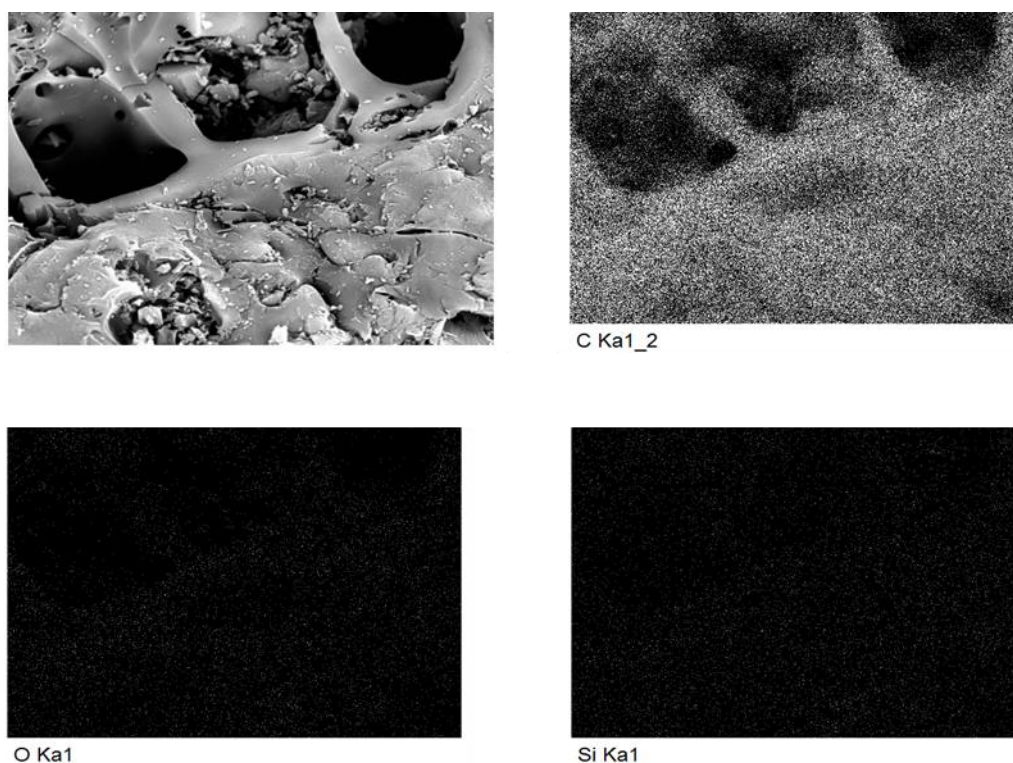


Figura 22. Mapeamento elemental da amostra de carvão ativado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

A partir da análise do mapeamento elemental pode-se observar que a sílica apresenta-se em menor concentração para a amostra de carvão ativado com K_2CO_3 em comparação com o carvão não ativado. Isso pode ser devido a solubilização da sílica e das impurezas durante as lavagens realizadas após o processo de ativação. Os elementos silício e oxigênio encontram-se dispersos na estrutura carbonácea de forma homogênea. Um alto teor de carbono ativo pode ser observado, com boa porosidade para adsorção de moléculas pequenas, devido à microporosidade desenvolvida durante a ativação.

Os microporos são responsáveis por contribuir com a maior parte da área superficial do adsorvente. Já os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores. Os macroporos não apresentam grande importância nos processos adsorptivos, pois sua função é permitir a passagem das moléculas de adsorbato para os poros menores. É possível observar um aumento expressivo na área superficial do material após o tratamento químico justificado pela provável

retirada de compostos orgânicos voláteis e gases leves, que antes obstruíam os poros.

6.2.1.4 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de infravermelho da amostra de carvão ativado apresentado na **Figura 23** foi analisado de acordo com a literatura.¹³⁸ Uma larga banda entre 2800 e 3700 cm^{-1} com maior intensidade em aproximadamente 3400 cm^{-1} , indica a presença de grupos hidroxila ou água adsorvida. Para carvões preparados a partir da casca do arroz, este alongamento é devido à deformação axial dos grupos silanol (Si – OH) na superfície que indica a presença de sílica em sua composição, como já observado na análise por EDS. O pico em aproximadamente 1085 cm^{-1} é referente a deformação axial Si–O–Si–C.

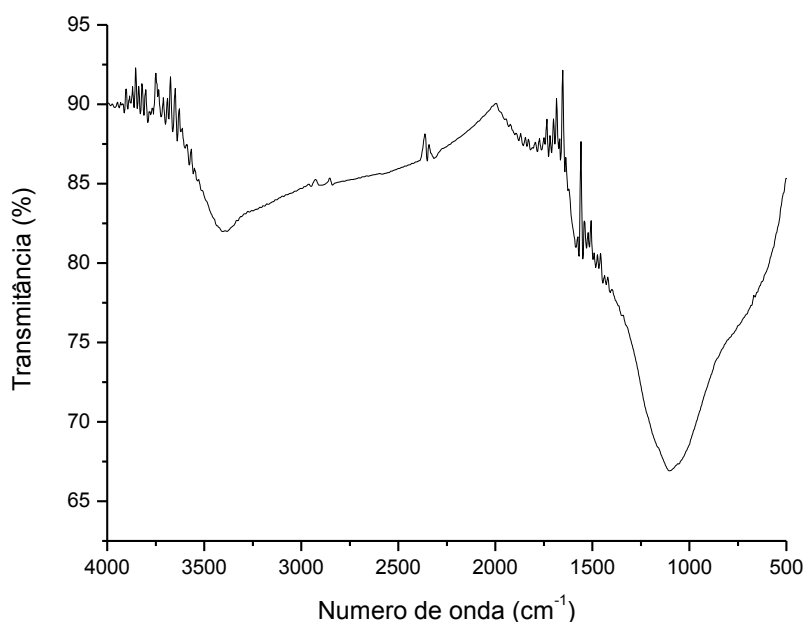


Figura 23. Espectro de infravermelho do carvão ativado.

6.2.1.5 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

De acordo com o modelo apresentado por Noh e Schwarz,¹³⁰ quando o pH_{PZC} é 7 (sendo este o valor do pH da água), o pH da mistura (carvão-água) será independente da massa da amostra existente. Quando o pH_{PZC} difere de 7, esta

variação resulta da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. Os carvões que possuem $\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$ são denominados de carvões ácidos e os que apresentam $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$ são considerados carvões básicos. Para um carvão anfotérico, a superfície está carregada positivamente a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ e negativamente para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. Consegue-se desta forma medir a tendência que a superfície de um determinado carvão ativado tem para ficar carregada positiva ou negativamente. O pH_{PZC} também permite indentificar um aumento da acidez ou basicidade após tratamentos de modificação superficial, como por exemplo, processos de oxidação da superfície.⁵⁶

O *biochar* apresentou um valor de pH_{PZC} de aproximadamente 9,0 resultado idêntico ao obtido por Yançin et al.,¹³³ para carvão da casca de arroz. O gráfico obtido pelo pH versus a razão mássica carvão/ H_2O está apresentado na **Figura 24 (a)**. Os compostos orgânicos nitrogenados (isoquinolina e acridina) mostrados na **Tabela IV** apresentam o heteroátomo ligado a uma estrutura hidrocarbônica aromática. Estas moléculas apresentam alta nucleofilicidade em função da nuvem eletrônica dos compostos aromáticos e do par de elétrons não ligados nos átomos de nitrogênio. Desta forma, espera-se que adsorventes os quais apresentem em sua superfície características ácidas (eletrofílicas) possuam maior capacidade de adsorver os compostos de nitrogênio supra citados presentes no diesel.¹¹³ No entanto, também foi estudada a adsorção do indol e carbazol que são considerados compostos não básicos devido ao hidrogênio ácido ligado ao átomo de nitrogênio. Por essa razão, a modificação da superfície ocorreu com a ativação do carvão com carbonato de potássio e resultou em um carvão com pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) de 5,6, levemente ácido, conforme mostra a **Figura 24 (b)**.

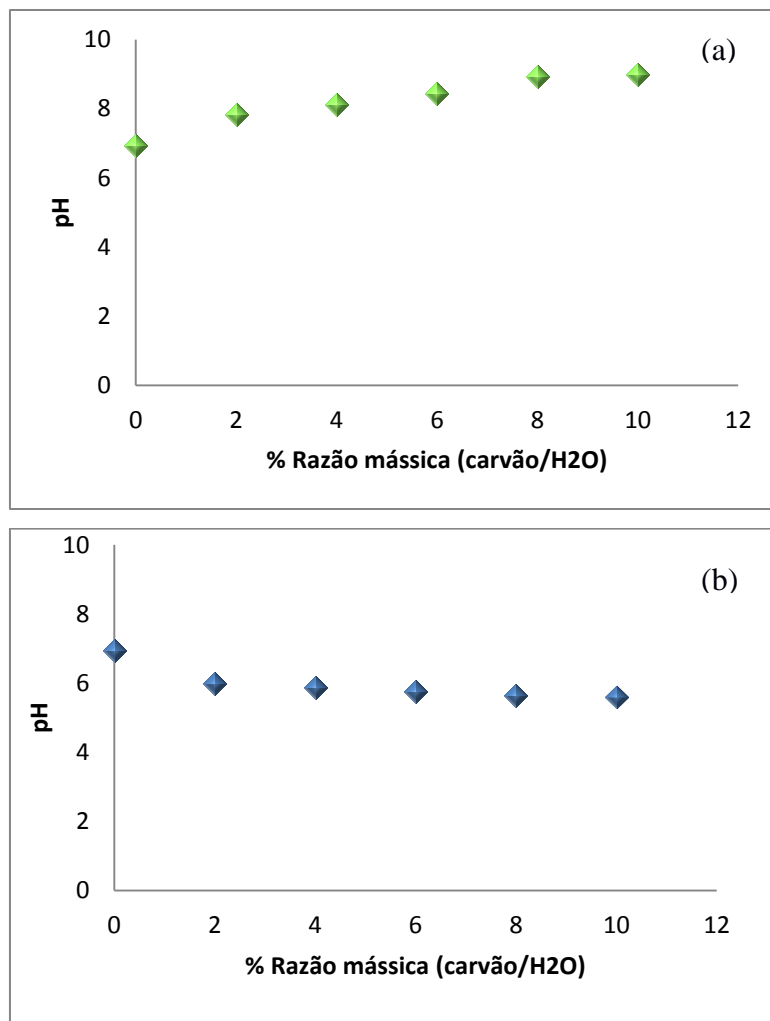


Figura 24. Gráfico de pH_{pzc} para o biochar (a) e carvão ativado (b).

6.2.2 Estudo de Adsorção

A cinética de um determinado sistema de adsorção descreve a velocidade de adsorção do soluto, a qual controla o tempo necessário de residência do composto a ser adsorvido para que ocorra a sua adsorção na interface sólido-líquido. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção máxima é atingida no tempo de 1 h. As curvas cinéticas obtidas pela análise no Espectrômetro UV-VIS são apresentadas na **Figura 25** e mostram que o decréscimo da concentração é semelhante para todos os compostos.

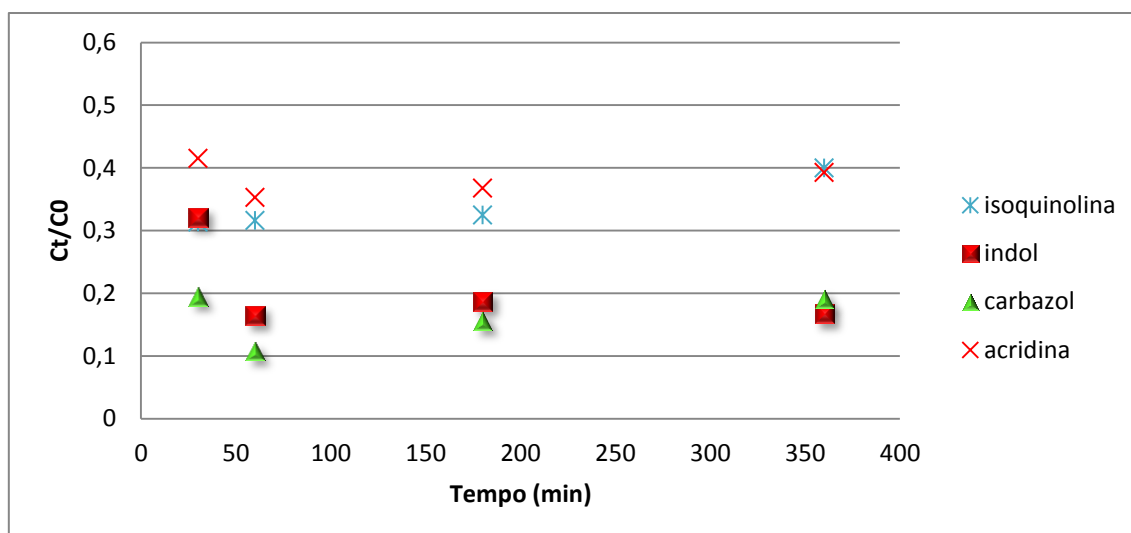


Figura 25. Variação da taxa de composto adsorvido com o tempo para os compostos indol, carbazol, acridina e quinolina sobre o carvão ativado da casca do arroz (condições: $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$, 10 mg de carvão ativado, 3 mL de solução). C_0 = concentração inicial do composto na solução e C_t = concentração do composto no tempo t , também na solução.

O maior decréscimo de concentração ocorre nos primeiros 60 min de contato entre carvão ativado e a solução, e a adsorção segue lentamente até o equilíbrio ser alcançado. Em tempos maiores que 1 h ocorre à saturação do carvão e a adsorção é diminuída, provavelmente pela competição do solvente com os compostos nitrogenados, como observado em ensaios com tempo de contato de 6 h. Este evento ocorre principalmente para a acridina devido à menor interação das moléculas com o carvão e à maior competitividade do solvente hidrofóbico com os sítios ativos, ocorrendo o efeito de solvatação.

De acordo com Radovic et al.,¹³⁹ a adsorção em fase líquida é um fenômeno que envolve sempre a competição entre o soluto e o solvente, razão pela qual é geralmente considerado um processo mais complexo do que a adsorção em fase gasosa, onde são consideradas apenas as interações entre o adsorvente e o adsorvato. No entanto, na análise dos dados experimentais da adsorção em fase líquida devem ser contempladas todas as forças de interação: adsorvato-solvente, adsorvente-solvente além da competição adsorvato-adsorvato.^{41, 139}

As curvas de calibração para cada composto são apresentadas na **Figura 26** e mostram uma boa linearidade nas concentrações estudadas com $R^2 > 0,9985$ para todos os compostos analisados.

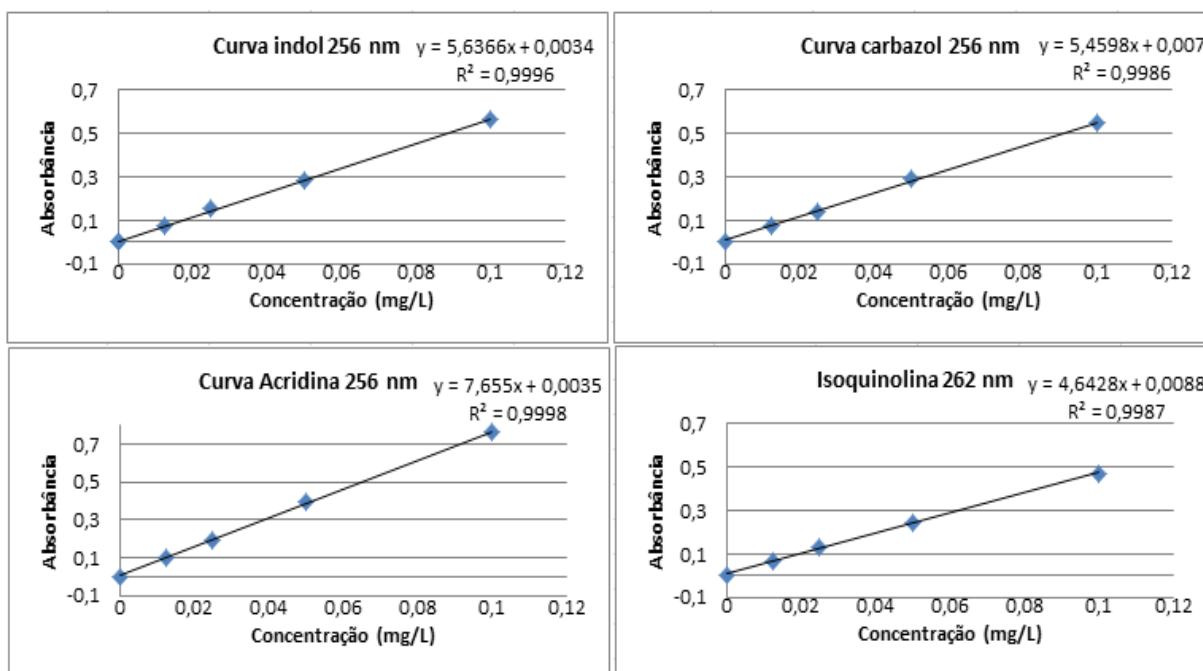


Figura 26. Curvas de calibração para os compostos nitrogenados no comprimento de onda de 262 nm para a isoquinolina e 256 nm para os demais compostos.

As isotermas de adsorção são normalmente obtidas para estimar a capacidade que os adsorventes têm para adsorver um dado composto. Durante o processo de adsorção ocorre o aumento da concentração do soluto junto à superfície do sólido, com conseqüente diminuição da sua concentração na solução. De uma forma geral, as quantidades adsorvidas aumentam com o aumento da concentração de soluto na fase líquida e, a distribuição de adsorvato entre as duas fases representa o equilíbrio de adsorção. Este equilíbrio é, usualmente, representado pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em função da concentração de soluto na solução, em equilíbrio. Quando este tipo de estudos é realizado à temperatura constante, estas representações são denominadas por isotermas de adsorção de equilíbrio.¹³⁹

A análise das isotermas de adsorção de equilíbrio (**Figura 27**) permite verificar a maior interação do carbazol e do indol com o carvão (0,007- 0,006 mg/g), observando-se uma maior quantidade de moléculas adsorvidas (q_{ads}), seguidos pela isoquinolina e acridina (0,005 mg/g). Esta maior interação dos compostos não básicos com o carvão ocorre provavelmente pelo fato do carvão ativado ter o pH de

superfície pouco ácido. A capacidade de adsorção e a seletividade de adsorção podem ser dominadas pelo caráter hidrofóbico do adsorvente e pelas interações com o solvente. Portanto, pode-se supor que há adsorção simultânea dos compostos nitrogenados e do solvente hidrofóbico na superfície do carvão.

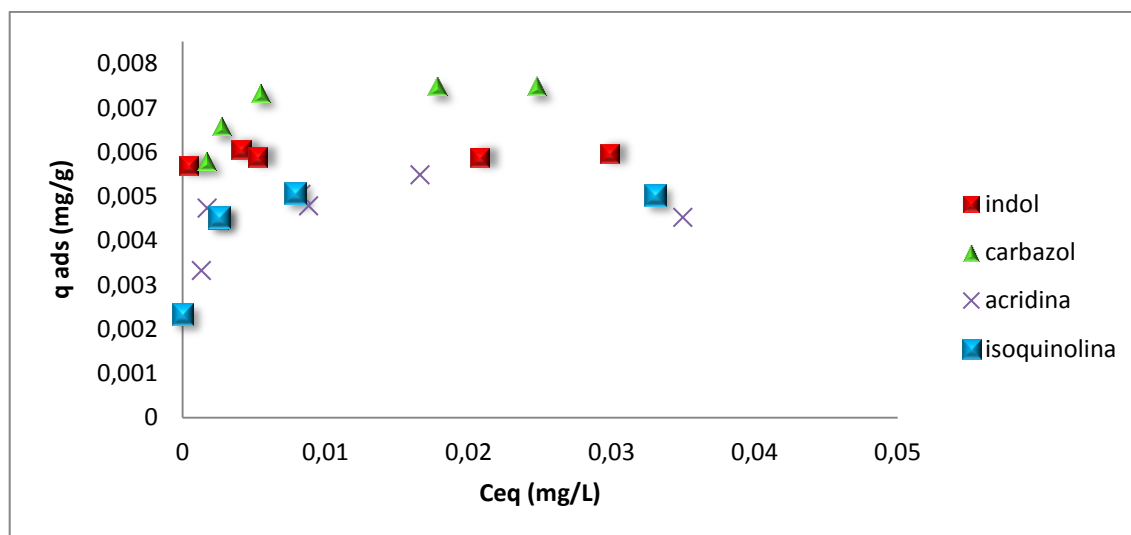


Figura 27. Isotermas de adsorção obtidas a 25 °C após 1h de contato do carvão ativado com os compostos nitrogenados em diferentes concentrações (q_{ads} = quantidade adsorvida e C_{eq} = concentração no equilíbrio).

No estudo realizado por Veiga-Merino,¹⁴ a adsorção de compostos nitrogenados em carvão comercial VG-077 para o carbazol foi de 0,008 mg/g para a concentração de equilíbrio de 0,1 mg/L do composto. Para o carvão da casca de arroz 0,0075 mg/g de carbazol são adsorvidos em uma concentração de equilíbrio de 0,02 mg/L o que mostra o potencial de uso do carvão da casca de arroz como adsorvente para a remoção de carbazol em derivados de petróleo.

6.2.3 Microextração Sortiva em Barra (BA μ E)

Os resultados para a construção das curvas de calibração estão apresentados na **Tabela V**. A **Tabela VI** mostra os resultados para as figuras de mérito do método de adição de padrão aplicado à quantificação dos compostos nitrogenados na amostra de diesel comercial português (amostra C) após microextração sortiva em barra.

A análise por GCxGC/qMS apresentou uma boa linearidade na curva de adição de padrão para os ensaios de microextração sortiva em barra com o diesel comercial português fortificado em três níveis de concentração, mostrando a linearidade das extrações, em que os coeficientes de correlação são maiores que 0,996. A partir da extrapolação da curva podemos verificar as concentrações dos compostos nitrogenados extraídos do diesel comercial.

Os valores de LOD na **Tabela VI** ficaram no intervalo de 0,00045 mg L⁻¹ para o carbazol e 0,00278 mg L⁻¹ para o indol. O LOQ foi de 0,00137 mg L⁻¹ e 0,00842 mg L⁻¹ para o carbazol e indol respectivamente. O desvio padrão relativo (RSD%) foi menor que 3,5 % para todos os compostos nitrogenados estudados na análise de precisão. Para a reprodutibilidade, o RSD% não atingiu 6%, mostrando a eficiência do método.

Na **Tabela VII** são listados os valores de concentração inicial, as concentrações após os ensaios de microextração através do método da adição de padrão e os valores de recuperação para cada um dos compostos nitrogenados analisados na amostra de diesel C.

Tabela V. Resultados da análise de regressão ($y=ax+b$) das curvas de calibração do método de adição de padrão e da microextração dos compostos nitrogenados para amostra C ($n=3$).

Composto	Amostra C			Amostra C após microextração		
	R ²	Inclinação ± SD	Intercepto ± SD	R ²	Inclinação ± SD	Intercepto ± SD
Isoquinolina	0,9982	9,84E+07 ±9,53E+05	7,87E+06 ± 4,62E+04	0,9987	9,90E+07 ± 1,48E+06	2,99E+06 ± 5,01E+04
Indol	0,9980	1,06E+08 ±1,41E+06	6,43E+06 ± 8,95E+04	0,9989	5,17E+07 ± 1,01E+06	1,66E+06 ± 4,13E+04
Acridina	0,9973	1,61E+08 ±5,21E+05	8,08E+06 ± 1,27E+05	0,9989	1,40E+08 ± 2,17E+06	1,62E+06 ± 2,57E+04
Carbazol	0,9984	3,84E+08 ±1,02E+06	1,33E+07 ± 5,25E+04	0,9966	2,50E+08 ± 2,77E+06	7,91E+06 ± 2,44E+05

SD= Desvio padrão

RSD= Desvio padrão relativo

Tabela VI. Figuras de mérito do método GC×GC/qMS usado para quantificação de compostos nitrogenados da amostra C ($n=6$).

Composto nitrogenado	Intervalo (mg L ⁻¹)	LOD(mg L ⁻¹)	LOQ(mg L ⁻¹)	Precisão RSD(%) ^a	Reprodutibilidade RSD (%) ^b
Isoquinolina	0.0125 - 0,1	0,00155	0,00469	1,9	3,46
Indol	0.0125 - 0,1	0,00278	0,00842	2,47	3,07
Acridina	0.0125 - 0,1	0,00261	0,00789	3,24	5,34
Carbazol	0.0125 - 0,1	0,00045	0,00137	1,99	2,25

^a Desvio padrão relativo de 6 injeções no mesmo dia da amostra fortificada com 0, 1 mg L⁻¹ dos compostos nitrogenados.

^b Desvio padrão relativo das injeções em três dias diferentes da amostra fortificada com 0,1 mg L⁻¹ dos compostos nitrogenados.

Tabela VII. Concentração inicial, concentração após a microextração dos compostos nitrogenados na amostra C e o percentual de recuperação

Composto	Concentração inicial		Concentração após BA μ E		Rec.(%)
	Conc. (mg L ⁻¹) \pm SD	RSD(%)	Conc. (mg L ⁻¹) \pm SD	RSD(%)	
Isoquinolina	0,0800 \pm 0,0008	1,03	0,0302 \pm 0,0009	2,98	37,7
Indol	0,0605 \pm 0,0003	0,47	0,0322 \pm 0,0013	4,04	53,2
Acridina	0,0502 \pm 0,0006	1,18	0,0115 \pm 0,0003	2,61	22,9
Carbazol	0,0347 \pm 0,0001	0,22	0,0317 \pm 0,0013	4,16	91,4

A acridina foi o composto com o menor percentual de recuperação e o carbazol foi o composto que apresentou maior percentual, com 22% e 91% de recuperação respectivamente (**Tabela VII**). Os resultados são coerentes com os estudos de adsorção em fase líquida sendo esperadas maiores recuperações para os compostos neutros.

Como mencionado anteriormente, devido à baixa concentração dos compostos nitrogenados na amostra, a quantificação destes compostos é dificultada sem o uso do método de adição de padrão. O diagrama de cores da amostra C é mostrado na **Figura 28**.

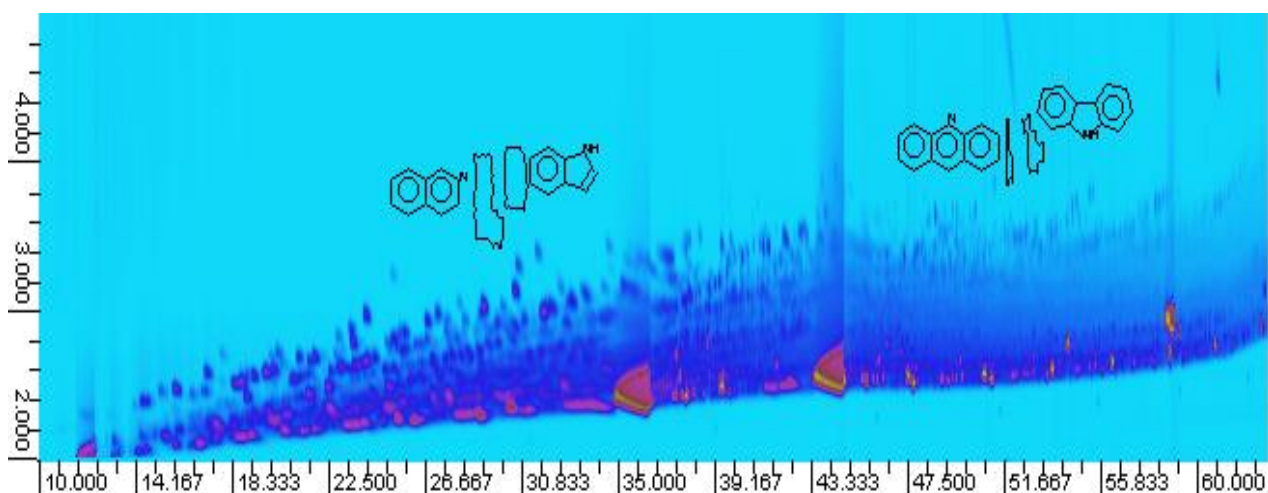


Figura 28. Diagrama de cores (2D) do diesel comercial português (amostra C) com a adição de 0,1 mg L⁻¹ da mistura de padrões de nitrogenados. Condições cromatográficas descritas na seção 3.2.2.

De acordo com o esperado, com o uso da GCxGC/qMS pode-se separar os analitos da matriz e os problemas de co-eluição foram resolvidos. O método de adição de padrão foi essencial para a interpretação dos dados, intensificando o sinal analítico dos compostos em nível de traço.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados de recuperação indicam a possibilidade de agregar valor ao *biochar* da pirólise da casca de arroz através da ativação química com K_2CO_3 , produzindo um carvão ativado com propriedades e características apropriadas para a remoção de compostos nitrogenados no diesel. O carvão obtido neste estudo apresentou elevada área superficial e a predominância de microporos. Como a sua estrutura é microporosa possivelmente possui uma alta eficiência de contato, perda de carga muito baixa e elevada velocidade de adsorção, uma vez que o adsorvato não necessita se difundir através da rede de macro e mesoporos para conseguir alcançar os microporos (locais de efetiva adsorção), pois estes estão acessíveis a partir da área externa, portanto, não há resistência à difusão do adsorvato. Por essas razões, o carvão ativado obtido apresenta um grande potencial analítico para o uso como adsorvente, substituto para a peneira molecular e também na forma de filtros. O carvão ativado apresentou boa estabilidade como adsorvente das barras sortivas. A microextração sortiva com barras usando resíduo de pirólise como adsorvente, é inovador, tanto no uso da biomassa como na aplicação à uma matriz não aquosa (óleo diesel), e por isso foi testada neste trabalho. A técnica de microextração mostrou-se sensível, versátil e robusta, sendo uma alternativa de extração para a quantificação dos compostos nitrogenados no diesel quando aliada a GCxGC.

Os estudos realizados mostram um grande potencial de utilização do carvão ativado da casca de arroz como adsorvente no processo de extração de compostos nitrogenados em derivados de petróleo. Como esta técnica é ainda relativamente nova, uma maior recuperação dos compostos nitrogenados básicos pode ser obtida através de modificações da superfície do carvão a partir da oxidação ácida e da oxidação com outros agentes químicos, abrindo um leque de opções de pesquisas nesta área, sendo uma opção para trabalhos futuros.

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Após a avaliação dos resultados obtidos nas três etapas deste trabalho, pode-se elaborar as principais conclusões:

A quantificação dos compostos nitrogenados através da injeção direta da amostra de diesel, sem separação prévia dos compostos nitrogenados da matriz, através do método de adição de padrão por GCxGC/qMS é uma técnica rápida e adequada para uma análise dos nitrogenados presentes no diesel.

O método de separação em coluna de sílica impregnada com cobre mostrou-se eficiente para a separação dos compostos nitrogenados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Entretanto, como ocorre a adsorção irreversível de alguns compostos nitrogenados, há a necessidade de um fracionamento mais efetivo.

A utilização de carvão ativado derivado do *biochar* da casca de arroz constitui-se em uma inovação analítica e uma aplicação nobre para um rejeito agro-industrial importante, em especial para a região sul do país. Os resultados analíticos apontaram excelente performance de adsorção após a ativação com carbonato de potássio, com valores de área superficial bastante acima dos comumente relatados na literatura. O uso de barras sortivas para a microextração em amostras não aquosas indica uma versatilidade para o método analítico até então apenas utilizado para amostras aquosas. Ressalta-se que este é um método bastante reprodutivo para ser usado em laboratórios tradicionais de análise.

A GCxGC/qMS comprovou a sua grande capacidade de análise com grande seletividade associada à redução do efeito de matriz, grande sensibilidade, associada à concentração e re-injeção da banda cromatográfica, e elevada resolução cromatográfica, devido à maior capacidade de pico.

Comparando os métodos estudados podemos verificar que o método de adição de padrão complementa o método proposto para a microextração com barra sortiva com carvão ativado da casca de arroz, uma vez que se trata de compostos traços e devido ao efeito significativo da matriz, tem-se a necessidade da adição de padrão para a quantificação correta dos compostos nitrogenados. O método de fracionamento com a sílica impregnada com cobre poderia ser utilizado para a separação dos compostos nitrogenados dos hidrocarbonetos poliaromáticos, desde que, estudos complementares sejam realizados, para a total eluição dos compostos.

Por último, as três amostras de diesel aleatoriamente escolhidas para este trabalho apresentaram pequenas quantidades de compostos nitrogenados que, se não retiradas em processos catalíticos na exaustão dos motores, pode representar uma concentração de poluentes atmosféricos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões de trabalhos futuros na sequência dos resultados aqui apresentados resumem-se a melhoramentos na técnica de adsorção de nitrogenados usando barras sortivas com biomassa pirolisada e ativada.

Em prosseguimento a este trabalho, propõe-se investigar a capacidade de extração do carvão após a oxidação com ácido sulfúrico e ou persulfato de amônio para a obtenção de um carvão com superfície mais ácida e a remoção total de moléculas de compostos nitrogenados básicos e não básicos.

Sugere-se também otimizar o método de microextração com barra sortiva desenvolvido. Desta forma, propõe-se um estudo mais detalhado do mecanismo de microextração com barras sortivas para soluções não aquosas.

Finalizando, propõe-se realizar a extração em fase sólida (SPE) dos compostos nitrogenados do diesel com o carvão da casca de arroz ativado como adsorvente, visando a possibilidade de implantação desse adsorvente em uma planta piloto para a remoção de compostos nitrogenados no diesel em maior escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Singh, D.; Chopra, A.; Patel, M. B.; Sarpal, A. S.; Chromatographia **2011**, 74, 121.
2. Wang, F. C.Y.; Robbins, W. K.; Greaney, M. A.; J. Sep. Sci. **2004**, 27, 468.
3. Okumura, L. L.; Stradiotto, N. R.; Talanta **2007**, 72, 1106.
4. Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Maulinjn, J. A.; Fuel Process. Technol. **1996**, 47,1.
5. Inomata,S.; Hiroshi Tanimoto, H.; Fujitani, Y.; Sekimoto, K.; Sato, K.; Fushimi, A.; Yamada, H.; Hori, S.; Kumazawa, Y.; Shimono, A.; Hikida, T.; Atmos. Environ. **2013**, 73, 195.
6. Oliveira, E. C.; Campos, M. C. C.; Lopes, A. S. A.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B.; J. Chromatogr. A **2004**, 1027, 171.
7. Yongtan, Y.; Chin. J. Chromatogr A **2008**, 26, 478.
8. Song, C. S., Catal. Today **2003**, 86, 211.
9. Lissitsyna, K.; Huertas, S.; Quintero, L. C.; Polo, L. M.; Fuel **2013**, 104, 752.
10. Adam, F.; Bertoncini, F.; Brodusch, N.; Durand, E.; Thièbaut, D.; Espinat, D.; Hennion, M. C.; J. Chromatogr. A **2007**, 1148, 55.
11. von Mühlen, C.; Oliveira, E. C.; Morrison, P. D.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; J. Sep. Sci. **2007**, 30, 3223.
12. Lim, J.S.; Abdul Manan, Z.; Wan Alwi, S.R.; Hashim, H.; Renew. Sust. Energ Rev. **2012**, 16, 3084.
13. Almarri, M.; Ma, X.; Song, C.; Ind. Eng. Chem. Res. **2009**, 48, 951.
14. Vega-Merino P.M.; Laredo, G. C.; Trejo-Zárraga F.; Castillo, J. J.; Am. Chem. Sci. J. **2015**, 5, 105.
15. Han, X.; Lin, H.; Zheng, Y.; Can. J. Chem. Eng. **2015**, 93, 538.
16. Liu, W.; Zeng, F.; Jiang, H.; Zhang, X.; Bioresour. Technol. **2011**, 102, 8247.
17. Li, M.; Chen, D.; Zhu, X.; Chinese J. Catal. **2013**, 34, 1674.
18. Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Bioresour. Technol **2014**, 170, 132.
19. Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Fuel **2014**, 128, 162.
20. Jia, Q.; Lua, A.C.; J. Anal. Appl. Pyrolysis **2008**, 83, 175.
21. Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.J.; Carbon **2005**, 43, 3132.
22. Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W.; Sep. Purif. Technol. **2007**, 52, 403.

23. Villacañas, F.; Pereira, M.F.R.; Órfão, J.J.M.; Figueiredo, J.L.; J. Colloid Interface Sci. **2006**, 293, 128.
24. Chuah, T.G.; Jumariah, A.; Azni, I.; Katayon, S.; Choong, S. Y. T.; Desalination **2005**, 175, 305.
25. Neng, N. R.; Mestre, A. S.; Carvalho A. P.; Nogueira, J. M.; Talanta **2011**, 83, 1643.
26. Almeida, C.; Rosário, P.; Serôdio, P.; Nogueira, J. M. F.; Boletim da Sociedade Portuguesa de Química **2004**, 95, 69.
27. Booksha, K. S.; Kowalskib, B. R.; Anal. Chim. Acta **1997**, 348, 1.
28. Miller, J.N.; Miller, J.C.; Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry; 4th ed. Prentice Hall: Harlow, **2000**.
29. Shellie, R.A., Marriott, P. J., Huil, C. W., J. Sep. Sci. **2003**, 26, 1185.
30. Speight, J. G.; The Chemistry and Technology of Petroleum, 4th ed., **2007**.
31. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.; Catal. Today **2010**, 153, 1.
32. Petrobrás - Oleo diesel. Disponível em:
<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>. Acesso em: 04/04/2016.
33. Ministério de Minas e Energia. Balanco Energetico Nacional 2015. Disponível em:
https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf. Acesso em 04/04/2016.
34. Laredo, G. C.; De los Reyes, J. A.; Cano; J. L. Castillo, J. J.; Applied Catalysis A: General **2001**, 207, 103.
35. Pedley, J. F.; Hiley, R. W.; Hancock, R. A.; Fuel **1989**, 68, 27.
36. Lee, J. S.; Ray, R. I.; Little, B. S.; Biofouling **2010**, 26, 623.
37. Bücken, F.; santestevan, N. A.; Roesch, L. F.; Jaccques, R. J. S.; Peralba, M. C.; Camargo, F. A. O; Bento, F. M.; Int. Biodeter. Biodegr. **2011**, 65, 172.
38. Carvalho, C.H.R; Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros. Instituto de Pesquisa econômica Aplicada - IPEA. Brasília, **2011**.
39. Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A; Biotechnol. Adv. **2007**, 25, 570.

40. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores – ANFAVEA. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/documentos/cartilhaproconvespread.pdf>. Acesso em: 07/04/2016.
41. Rouquerol, F.; Rouquerol J.; Sing, K.; Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications. London: Academic Press, **1999**.
42. Ruthven, D.M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes, New York: Wiley Interscience, John Wiley & Sons, **1984**.
43. Ali, I.; Separ. Purif. Rev. **2010**, 39, 95.
44. Ali, I.; Separ. Purif. Rev. **2014**, 43, 175.
45. Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A.; J. Environ. Manage. **2012** 113, 170.
46. Laredo G.C.; Vega-Merino P.M.; Trejo-Zárraga F.; Castillo, J.; Fuel Process Technol. **2013**, 106, 21.
47. Curiale, J. A.; Frolov, E. B.; Org. Geochem. **1998**, 29, 397.
48. Li, Y.; Deng, X.; Yu, W.; Fuel, **1998**, 17, 211.
49. Molina, D. V.; Uribe, U. N.; Murgich, Fuel **2010**, 89, 185.
50. Cechi, L.; Malaspina, P.; Anal. Biochem. **1991**, 192, 219.
51. Williams, C. M.; Mander, L. M.; Tetrahedron **2001**, 57, 425.
52. Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Daud, W. M.A.W.; Sep. Purif. Technol. **2006**, 52, 403.
53. Hernández-Maldonado, A. J.; Qi, G.; Yang, R. T.; Appl. Catal. B Environm. **2005**, 61, 212.
54. Andreão, P. S. S.; Giacomini, R. A.; Stumbo, A. M.; Walter R. Waldman, R. W.; BrazFilho, R.; Ligiéro, C. B. P.; Miranda, P. C. M. L.; Quim. Nova **2010**, 33, 212.
55. Koriakin, A.; Ponvel, K. M.; Lee, C.; Chem. Eng. J. **2010**, 162, 649.
56. Badosz, T.J.; Ania, C.O.; Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York: Elsevier, **2006**.
57. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; Activated Carbon. Oxford: Elsevier, **2006**.
58. Sano, Y.; Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Appl. Catal. B **2004**, 49, 219.
59. Kim, J. H.; Ma, X. L.; Zhou, A. N.; Song, C. S.; Catal. Today **2006**, 111, 74.
60. Ania, C. O.; Badosz, T. J.; Langmuir **2005**, 31, 7752.
61. Ania, C. O.; Badosz, T. J.; Carbon **2006**, 44, 2404.
62. Seredych, H. D.; Badosz, T. J.; Fuel Process. Technol. **2010**, 91, 693.
63. Sentorun-shalaby, C.; Ma, X.; Song, C.; Energy Fuels **2013**, 1337.
64. Han, X.; Lin, H.; Zheng, Y.; Can. J. Chem. **2015**, 93, 538.

65. Sano, Y.; Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; *EnergyFuels* **2004**, 18, 644.
66. Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division – FAOSTAT. Food and Agricultural commodities production. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>. Acesso em: 07/04/2016.
67. Ministério da Agricultura (MAPA) – Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_09_24_11_44_50_perspectivas_agropecuaria_2015-16_-_produtos_verao.pdf. Acesso em 07/04/2016.
68. Jung, S.; Kang, B.; Kim J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 82, 240.
69. Navroski, M. C.; Lippert, D. B.; Camargo, L.; Pereira, M. O.; Haselein, C. R.; *Ciência da Madeira* **2010**, 01, 41.
70. Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D.; *Quim . Nova* **2001**, 24, 778.
71. Bezerra, I. M. T.; Souza, J.; de Carvalho, J. B. Q.; Neves, G. A.; *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental* **2011**,15, 639.
72. Zerbino, R.; Giaccio, G.; Isaia, G. C.; *Construction & Building Materials* **2011**, 25, 371.
73. Perez, G. M.; Chala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C.; *Biomass Bioenergy* **2007**, 31, 222.
74. Lehmann, J. J. S.; *Biochar for Environmental Management*, London, UK: Science and Technology, **2009**.
75. Ozbay, N.; Apaydın-Varol, E.; Uzun, B. B.; Putun, A. E.; *Energy* **2008**, 33, 1233.
76. Rodriguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A.; *Chemistry and physics of carbon*. v.21, New York: Marcel Decker, **1989**.
77. Franklin, R. E.; *Acta Cryst.* **1951**, 4, 253.
78. Galhetas, M.; Mestre, A. S.; Pinto, M.L.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A.P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 433, 94.
79. Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Gonzalez, M.T.; *Carbon* **1995**, 33, 15.
80. Gurten, I. I.; Ozmak, M.; Yagmur, E.; Aktas, Z.; *Biomass* **2012**, 37, 73.
81. Mestre, A. S.; Cristina Freire, C.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Pinto, M. L.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15337.
82. Mestre A. S.; Bexiga A. S.; Proença M.; Andrade M.; Pinto M. L.; Matos I.; Fonseca, I.M; Carvalho, A. P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 8253.
83. Carvalho A.P., Gomes M.; Mestre A. S.; Pires J.; Carvalho M.B.; *Carbon* **2004**, 42, 667.

84. Mestre A. S.; Marques S.C.R.; Carvalho A. P.; Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 9850.
85. Mestre A. S.; Pinto M. L.; Pires J.; Nogueira J.M. F.; Carvalho A. P.; Carbon **2010**, 48, 972.
86. Mestre A. S.; Pires J.; Nogueira J.M. F.; Parra J. B.; Carvalho A. P.; Ania C.O; Bioresour. Technol. **2009** 100, 1720.
87. Mestre A. S.; Pires J.; Nogueira J.M. F; Carvalho A. P.; Carbon **2007**, 45, 1979.
88. Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Bioresour. Technol. **2011**, 102, 9794.
89. Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Bioresour. Technol. **2012**, 104, 679.
90. Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Bioresour. Technol. **2012**, 111, 425.
91. Deng, H.; Li, G.; Yang, H.; Tang, J.; Tang, J.; Chem. Eng. J. **2010**, 163, 373.
92. Adinata, D.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K.; Bioresour. Technol. **2007**, 98, 145.
93. Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y; Yasumori, A.; J. Colloid Interface Sci. **2003**, 262, 179.
94. Hayashi, J.; Horikawa, T.; Muroyama, K.; Gomes, V. G.; Microporous and Mesoporous Mater. **2002**, 55, 63.
95. Addoun, A.; Dentzer, J.; Ehrburger, P.; Carbon **2002** 40, 1140.
96. Mims, C. A; Pabst, J. K.; Fuel **1983**, 62, 176.
97. Hsu, C.S.; Qian, K.; Robbins, W.K.; J. Sep. Sci. **1994**, 17, 271
98. Nogueira, J. M. F.; Scientia Chromatographica **2012**, 4, 259.
99. N.R. Neng, N. R.; Silva A. R. M.; Nogueira, J. M. F.; J. Chromatogr. A **2010**, 1217, 7303.
100. Almeida, C.; Nogueira, J. M. F.; J. Chromatogr. A **2012**, 1265, 7.
101. Neng, N. R.; Nogueira, J. M. F.; Analyt. Bioanalyt. Chem. **2010**, 398, 3155.
102. Yan, X.; J. Sep. Sci. **2006**, 29, 1931.
103. Chawla, B., J. Chromatogr. Sci. **1997**, 35, 97.
104. Liu, Z.; Phillips, J. B.; J. Chrom. Sci **1991**, 29, 227.
105. Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P.S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B; Fuel Process. Technol. **2012**, 101, 35.

106. Schneider, J. K.; Cunha, M. E.; Santos, A. L.; Maciel, G. P.S.; Brasil, M. C.; Pinho, A. R.; Mendes, F. L.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; J. Chromatogr. A **2014**, 1356, 236.
107. da Silva, J. M.; Machado, M. E.; Maciel, G. P. S.; Dal Molin, D.; Elina B. Caramão, E. B.; J. Chromatogr. A **2014**, 1373, 159.
108. Lissitsyna, K.; Huertas, S.; Quintero, L.C.; Polo, L.M.; J. Sep. Sci. **2013**, 36, 1768.
109. Flego, C., Zannoni, C., Fuel **2011**, 90, 2863.
110. Dimandja, J. M.; Stanfill, S. B.; Grainger, J.; Paterson Jr, D. G.; J. High. Resolut. Chromatogr. **2000**, 23, 208.
111. Shellie, R.; Marriott, P. J.; Anal. Chem. **2002**, 74, 5426.
112. Shellie, R.; Marriott, P. J.; Flavour Frag. J. **2003**, 18, 179.
113. Deng, C.; Li, N.; Zhang, X.; J. Chrom. A **2004**, 1059, 149.
114. Dalluge, J.; Beens, J.; Brinkman, U. A. Th.; J. Chrom. A **2003**, 1000, 69.
115. Lu, X.; Zhao, M.; Kong, H.; Cai, J.; Wu, J.; Wu, M.; Hua, R.; Liu, J.; Xu, G.; J. Chromatogr. A **2004**, 1043, 265.
116. Adam, F.; Bertocini, F.; Dartiguelongue, C.; Marchand, K.; Thièbaut, D.; Hennion, M. C.; Fuel **2009**, 88, 938.
117. Dutriez, T.; Borrás, J.; Courtiade, M.; Thièbaut, D.; Dulota, H.; Bertocini, F.; Hennion, M.; J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 3190.
118. von Mühlen, C.; Oliveira, E. C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriot, P. J.; Energy Fuels **2010**, 24, 3572.
119. Adahchour, M.; Brandt, M.; Baier, H.; Vreuls, R.J.J.; Batenburg, A.M.; Brinkman, U.A.T.; J. Chromatogr. A **2005**, 1067, 245.
120. Cordero, C.; Bicchi, C.; Joulain, D.; Rubiolo, P.; J.Chromatogr. A **2007**, 1150, 37.
121. Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Ragonese, C.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; Anal. Chem. **2010**, 82, 8583.
122. Tranchida, P. Q.; Franchina, F. A.; Zoccali, M.; Pantò, S.; Sciarrone, D.; Dugo, P.; Mondello, L.; J.Chromatogr. A **2013**, 1278,153.
123. Dyson, N.; J. Chromatogr. A **1999**, 842, 321.
124. Wen, J.; Han, X.; Zheng, Y.; Chu, W. A.; Chem. Eng. J. **2010**, 164, 29.

125. Toraman, H. E.; Dijkmans, T.; Djokic, M. R.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B.; J. Chromatogr. A **2014**, 1359, 237.
126. Bonfiglio, R.; King, R. C.; Olah, T. V.; Merkle, K.; Rapid Commun. Mass Spectrom. **1999**, 13, 1175.
127. Cavagnino, D.; Magni, P.; Zilioli, G.; Trestianu, S.; J. Chromatogr. A **2003**, 1019, 211.
128. Galhetas, A. M. P.; Valorização de Resíduos Carbonosos de Gasificação como Precursores de Materiais para Adsorção de Poluentes em Fase Aquosa, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Portugal, **2014**.
129. Método ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. Disponível em www.astm.org/standards/D5865.htm Acesso em março de 2016.
130. Noh, J.S; Schwarz, J.A.; J. Colloid Interface Sci. **1989**, 130, 157.
131. Moreno-Castilla C.; Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions. Em Bottani E.J. & Táscon J.M.D. (Ed.), Adsorption by Carbons. Oxford: Elsevier, **2008**.
132. Skrifvars, B.; Yrjas, P.; Kinni, J.; Siefen, P.; Hupa, M.; Energy Fuels **2005**, 19, 1503.
133. Yalçın, N.; Sevinç; V.; Carbon **2000**, 38,1943.
134. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed., London: Academic, **1982**.
135. Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V.; Colloids Surf. A **2013**, 437, 3.
136. Horvath, K.; Kawazoe, J.; Chem. Engineer. Japan **1983**, 16, 470.
137. Bharadwajl, A.; Wang, Y.; Sridhar, S.; Arunachalam, V. S.; Current Science **2004**, 87, 981.
138. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., São Paulo, **2000**.
139. Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrila, J.; Carbon Materials as Adsorbens on Aqueous Solutions, Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker Inc., **2000**.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

10. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

10.1 ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO:

1) Maciel, G. P. S.; Machado, M. E.; Cunha, M. E.; Lazzari, E.; Silva, J. M.; Jacques, R. A.; Krause, L. C.; Barros, J. A.; Caramão, E. B.; J. Sep. Sci. **2015**, 38, 4071. DOI 10.1002/jssc.201500011.

10.2 APRESENTAÇÃO ORAL EM EVENTO

1) Maciel, G. P. S.; Carvalho, A. P.; Nogueira, J. M. F.; Caramão, E. B.; Estudo da adsorção de compostos nitrogenados presentes no diesel em carvões ativados proveniente da pirólise da casca de arroz. VI Congresso Brasileiro de Carbono, Vitória – ES, Brasil, 2015.

10.3 TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

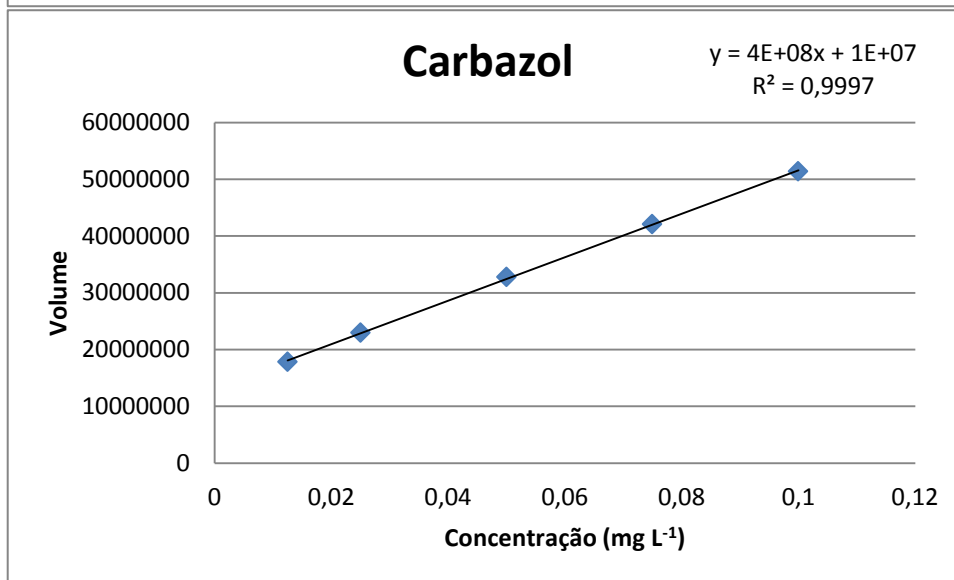
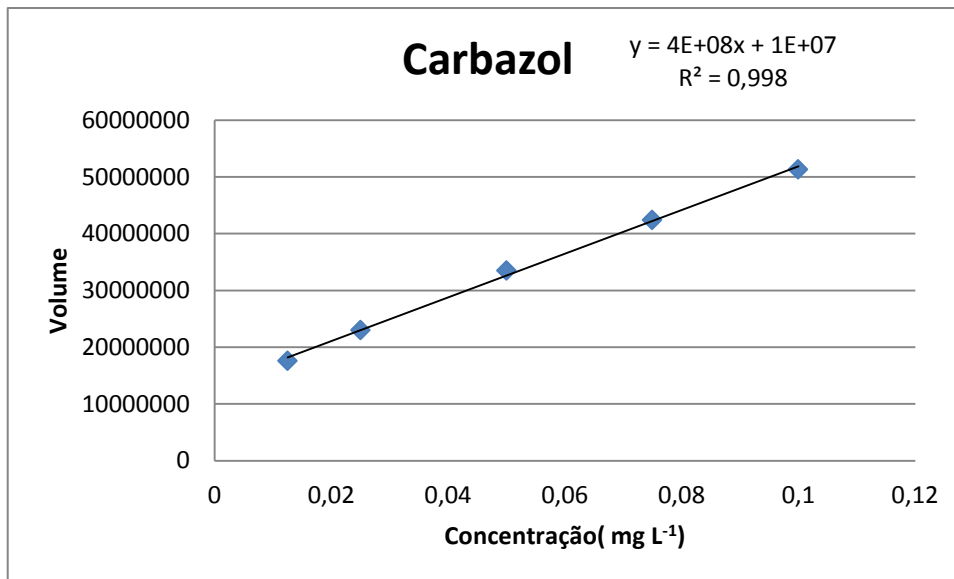
1) Maciel, G. P. S.; Cunha, M. E.; Lazzari, E.; Silva, J. M.; Machado, M. E.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; Verification of matrix effect in the diesel oil sample to identification and quantification of n-compounds by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry. XV – COLACRO – Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Afins, Cartagena – Colômbia, 2014. Livro de resumos XV – COLACRO.

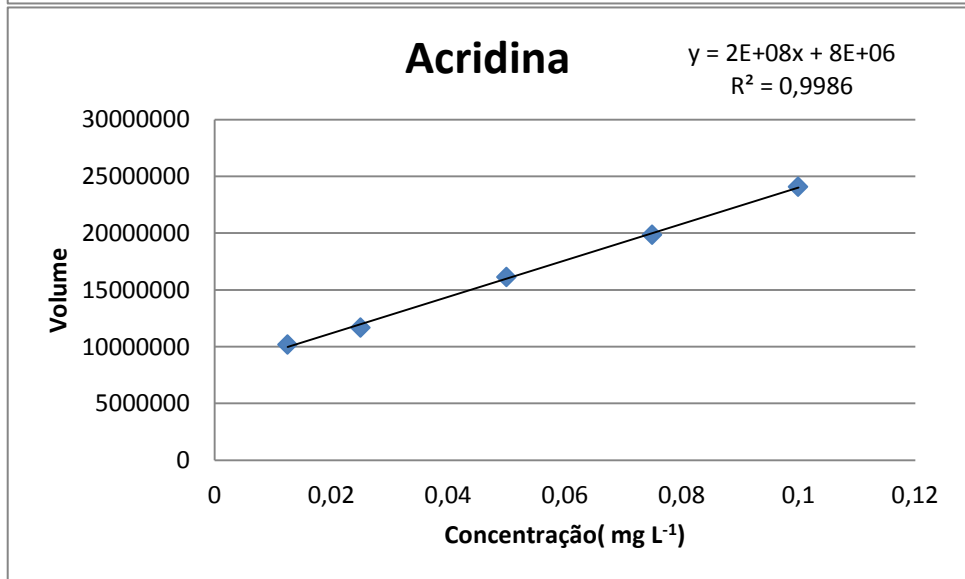
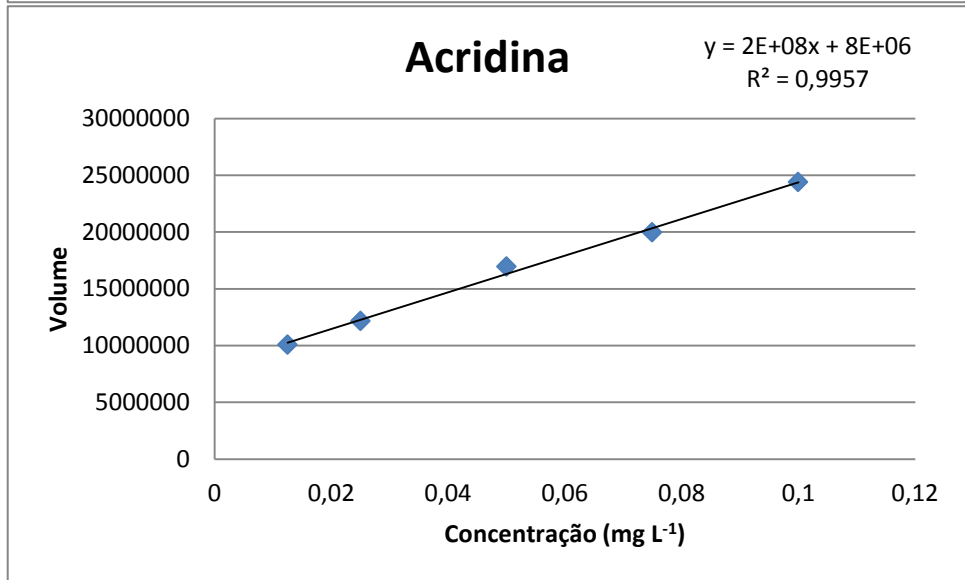
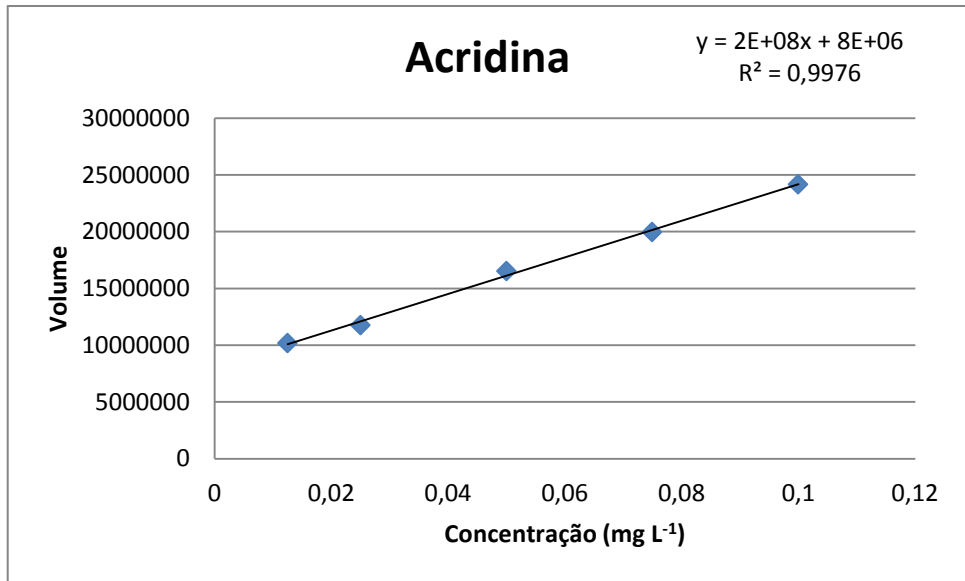
2) Maciel, G. P. S.; Ahmad, S. M.; Carvalho, A. P.; Nogueira, J. M. F.; Caramão, E. B.; Removal of indole and carbazole from commercial diesel using activated carbon obtained from rice husk pyrolysis. XVI – COLACRO – Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Afins, Lisboa – Portugal, 2016.

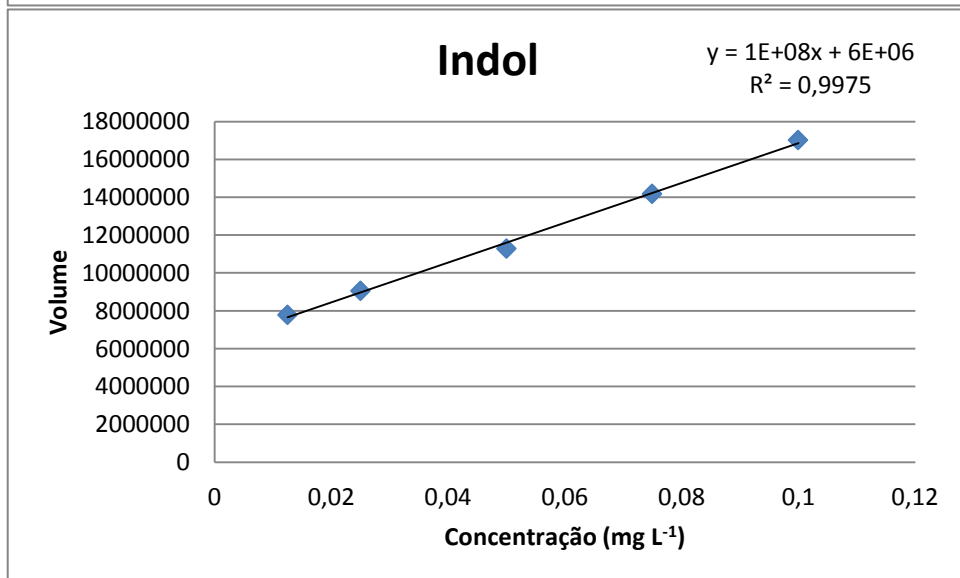
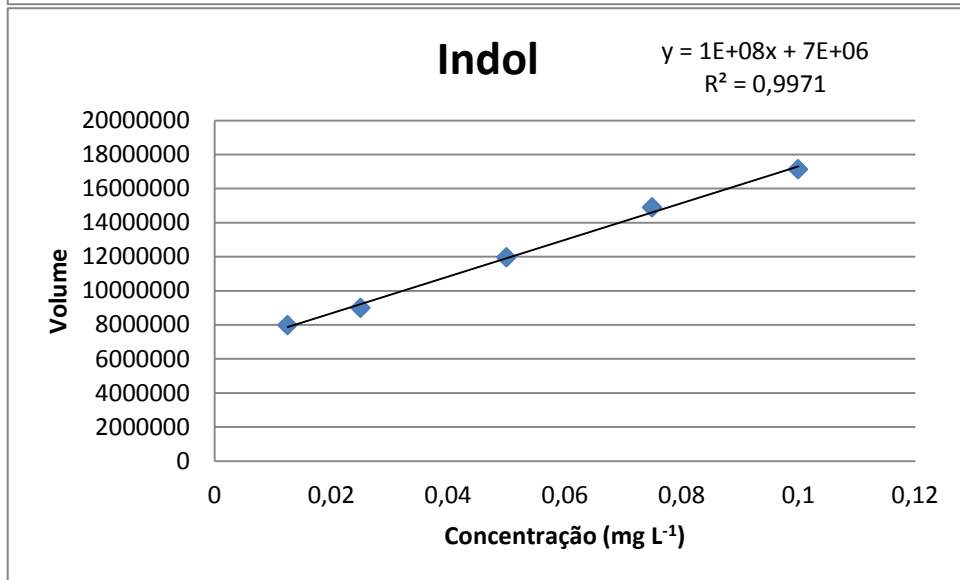
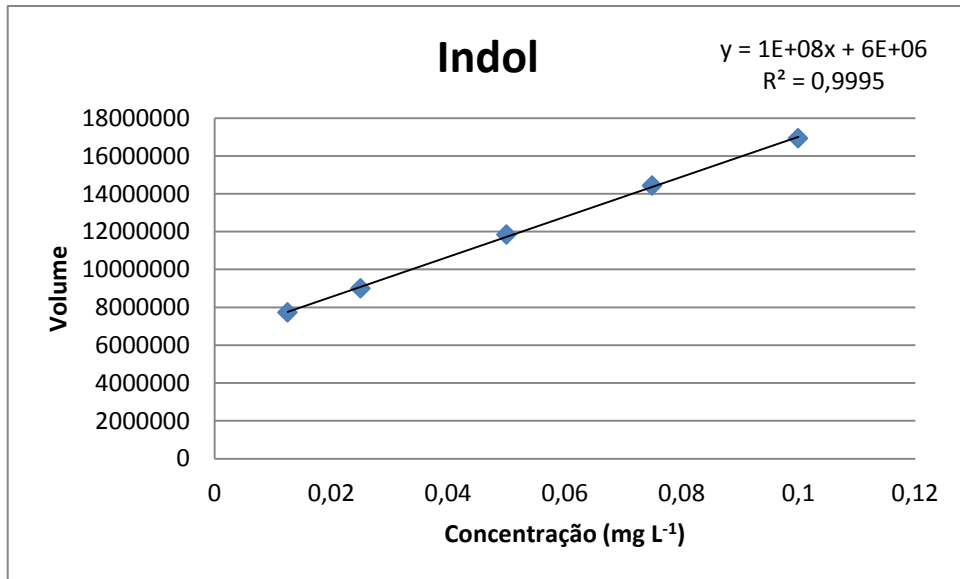
ANEXOS

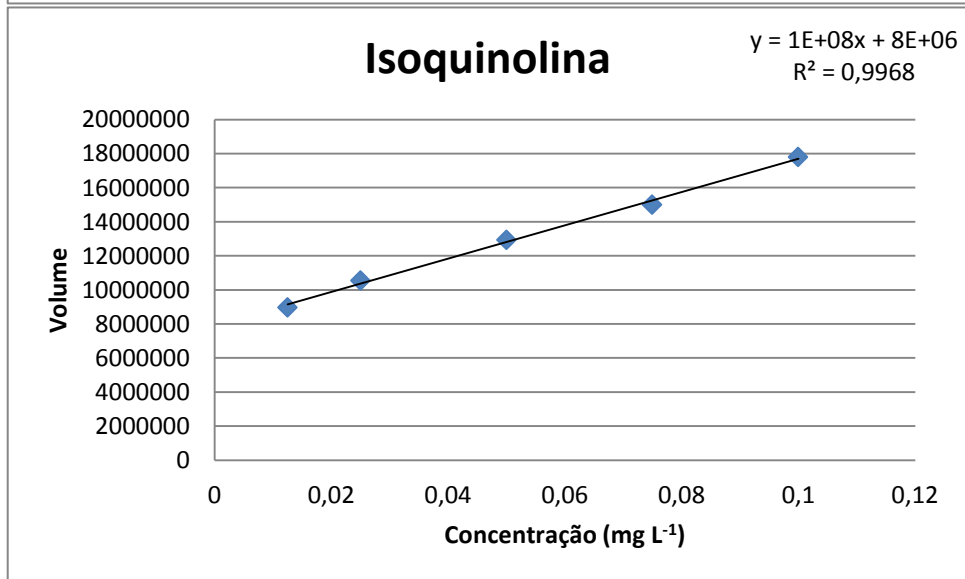
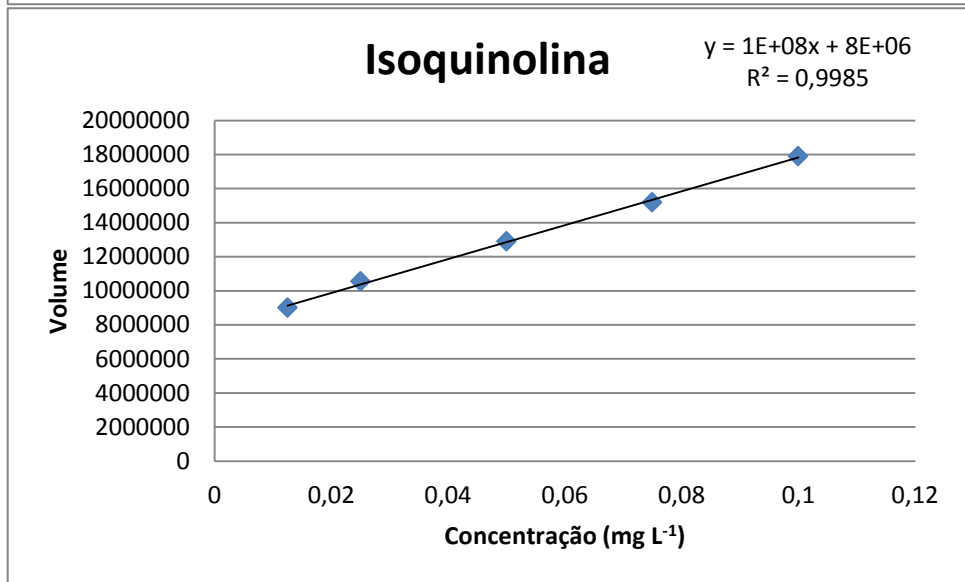
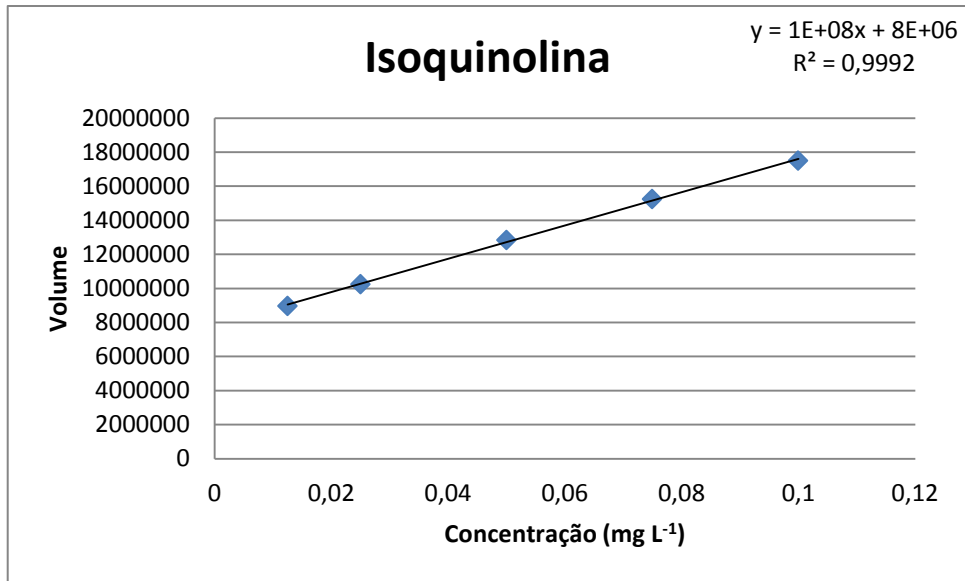
ANEXO A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA A AMOSTRA C ANTES DA MICROEXTRAÇÃO COM BARRAS



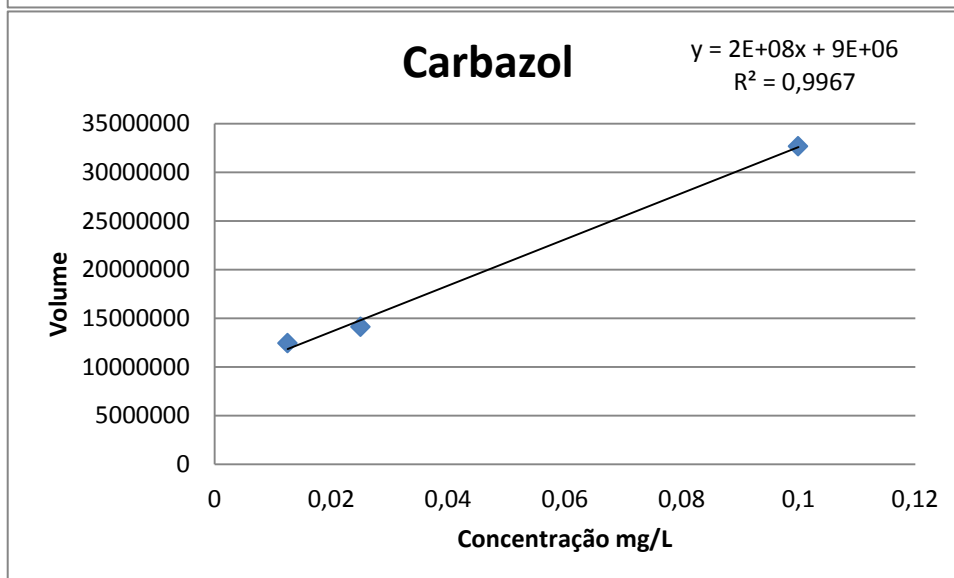
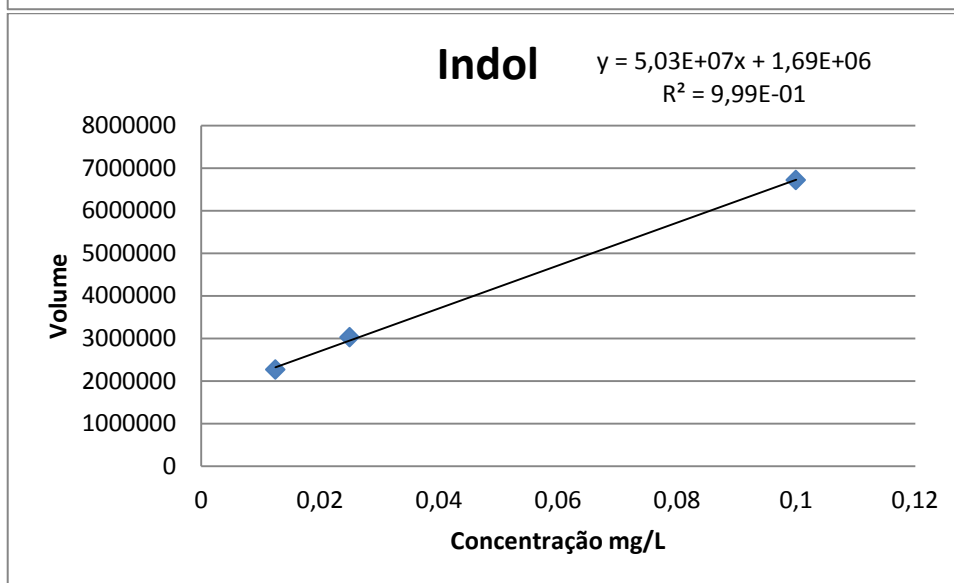
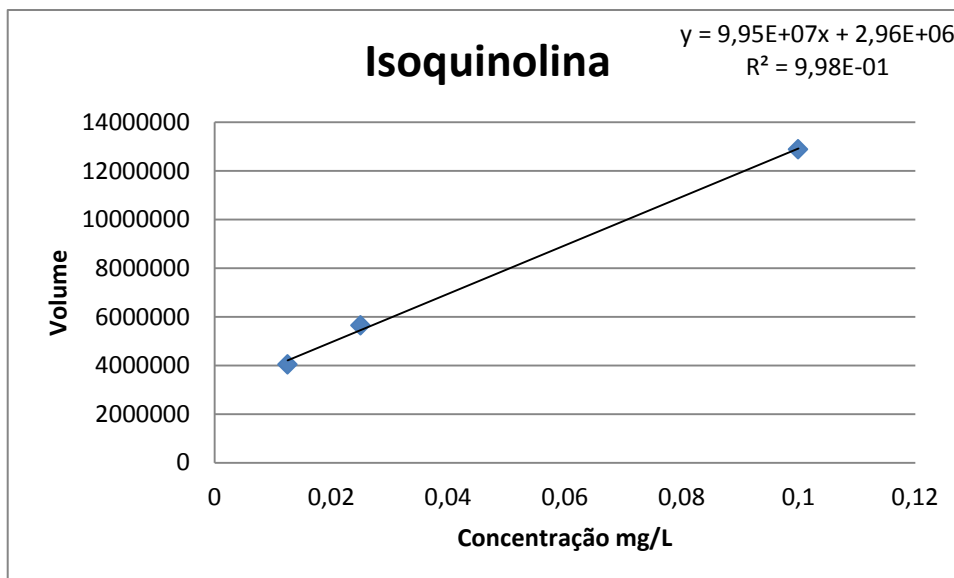






ANEXO B

**CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO (TRÊS
NÍVEIS DE FORTIFICAÇÃO) APÓS MICROEXTRAÇÃO SORTIVA COM BARRA
PARA TESTE DE RECUPERAÇÃO**



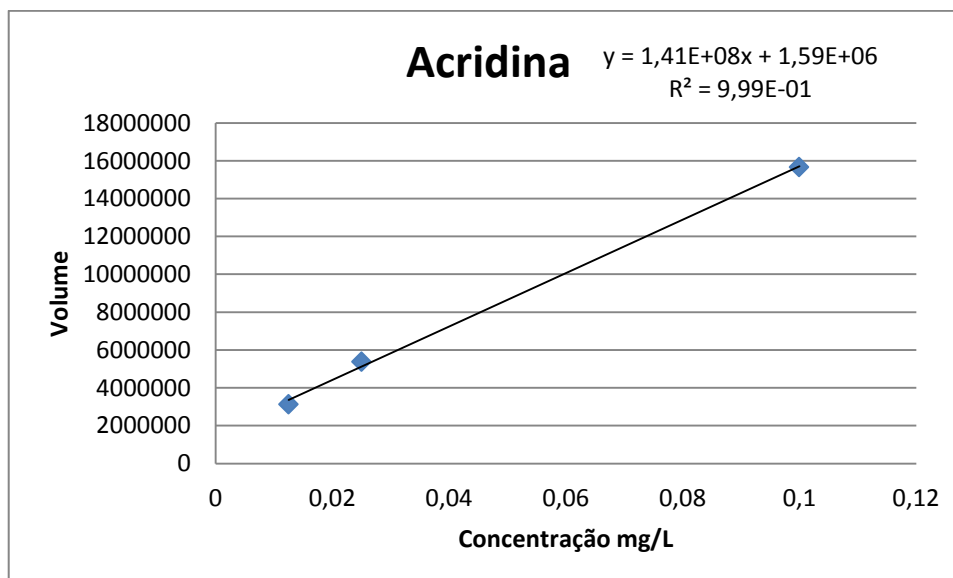


Tabela B1. Resultados de repetibilidade e reprodutibilidade do método de microextração sortiva com barra (concentração 0,1 mg L⁻¹).

Repetibilidade (injeções no mesmo dia)						média	desvio	RSD	
isoquinolina	17496470	17896470	17796470	17395424	16987056	17312825	17480786	332253,65	1,90
indol	17019514	17129584	16934695	16019514	16589075	16989460	16780307	415251,9	2,47
acridina	23247689	24091484	24391486	22361486	24176580	23354519	23603874	764023,82	3,24
carbazol	53119395	51119395	52933279	51397786	51335905	50203488	51684875	1029724,6	1,99
Reprodutibilidade									
Dias	1		2		3		média	desvio	RSD
isoquinolina	17896470	17796470	16452997	16980542	17987302	17382625	17416068	603341,88	3,46
indol	17129584	16934695	16287639	17009736	15978362	16089263	16571547	509972,83	3,07
acridina	24091484	24391486	23457917	22987163	24618087	26734581	24380120	1301871,1	5,34
carbazol	51119395	52933279	51728364	52376401	49998726	50273648	51404969	1159565	2,25