

Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo Oriundas do Craqueamento Catalítico por Extrografia e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Ethyenne de Souza Costa Lima (Química-FTESM/CETEX); Prof^o D.Sc Alexandre Nelson M. Carauta (Química-FTESM); M. Sc. Maria Helena Gonçalves Pereira (CETEX)

RESUMO

Resíduos aromáticos de petróleo (óleos decantados), oriundos de diferentes fontes, e piches, obtidos através de tratamento térmico a partir destes resíduos, foram fracionados por extrografia com o objetivo de se investigar a eficiência, aplicabilidade e robustez desta técnica para o pré-fracionamento de misturas complexas em classes de compostos. As frações foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e os resultados comparados para se avaliar a eficiência da separação para óleos pesados e piches. O método utilizado, juntamente com a técnica de pré-fracionamento, permitiu a caracterização completa dos óleos decantados e uma caracterização parcial dos piches obtidos através dos óleos precursores. A cromatografia gasosa, por meio do monitoramento seletivo de íons, permitiu observar como estão distribuídos os compostos nas frações, sendo, portanto, um método bastante poderoso para o tratamento de matrizes complexas. A metodologia estudada mostrou um fracionamento sem contaminação cruzada, com frações bem definidas em termos de funcionalidade química.

Palavras chave: Resíduo pesado. Piche. Extrografia Cromatografia gasosa. Espectrometria de massas.

Introdução

Usando a energia do Sol em seu ciclo vital, há algumas centenas de milhões de anos, vegetais e animais cresceram, feneceram, e em muitos casos, foram progressivamente cobertos por sedimentos, preservando boa parte da energia química contida nas cadeias orgânicas de suas estruturas. Desde então, esses materiais soterrados passaram por um longo processo de transformação, sob elevadas pressões e temperaturas, convertendo-se finalmente em uma mistura complexa de hidrocarbonetos, o petróleo (SZKLO, 2005).

Na segunda metade do século XIX, após o desenvolvimento das técnicas de extração, pioneiros como James Young na Escócia, Abraham Gesner no Canadá e Samuel Kier nos EUA, entre outros, desenvolveram processos de destilação, os quais permitiram a produção de substâncias diferenciadas e abriram novas possibilidades de utilização do petróleo. Assim, foram progressivamente implementados os processos de destilação a vácuo, craqueamentos térmico e catalítico, alquilação e diversos tipos de hidrotratamento (SZKLO, 2005).

A qualidade dos produtos derivados do petróleo obtidos pelo uso das técnicas de extração descritas acima depende das características do petróleo utilizado como matéria-prima e das condições aplicadas para a produção desses derivados.

Os resíduos oriundos desses processos de destilação (resíduo de fundo de craqueamento catalítico, resíduo de fundo de craqueamento térmico, resíduo atmosférico, entre outros) também podem produzir materiais de maior valor agregado, tais como piches (que são os precursores de fibras de carbono e compósitos carbono-carbono) e coques (que podem ser utilizados na manufatura de grafites), que são dependentes das técnicas de processamento empregadas. Adiciona-se, ainda, que estes materiais são, essencialmente, compostos de grandes moléculas policíclicas, com diferentes níveis de aromaticidade e cadeias laterais alifáticas (PEREIRA, 2008).

Como exposto, as moléculas presentes no material de partida sofrem diversos tipos de reação para formar os grandes sistemas aromáticos responsáveis pelas características mecânicas e químicas dos produtos derivados de petróleo formados que irão influenciar, por exemplo, na fiação e na qualidade das fibras de carbono produzidas.

Desta forma, é importante a caracterização química imediata de qualquer material que se pretenda utilizar como matéria-prima de um processo de fabricação (PEREIRA, 2008).

Neste trabalho, a matéria-prima abordada inicialmente será o resíduo aromático de petróleo, o qual será chamado *RARO*. Trata-se de um material que não é utilizado na indústria petroquímica, pela sua natureza, por se tratar de um resíduo, cuja destinação (por questões ambientais) aloca sempre altos custos. Como veremos no decorrer do trabalho, a partir de tratamentos térmicos nesse resíduo, obtém-se o piche de petróleo.

O objetivo do presente trabalho é estudar técnicas para a caracterização química desses materiais de petróleo (RAROs e piches) identificando alguns dos mais comuns compostos presentes, bem como comparar a caracterização dos 03 (três) piches obtidos através dos 03 (três) diferentes RAROs utilizados.

Uma das técnicas de caracterização desses resíduos pesados de petróleo oriundos de diferentes refinarias baseia-se na técnica de cromatografia acoplada à espectrometria de massas, onde é necessário um pré-fractionamento em bancada, isto é, uma separação das amostras dos óleos pesados recebidos em frações de compostos (por funcionalidade química) por cromatografia em coluna aberta com pré-adsorção da amostra na fase estacionária (extrografia), bem como uma análise das frações extrográficas e da eficiência e significância da separação, para finalmente obter a caracterização dos compostos em cada fração extrográfica – (cromatografia gasosa e espectrometria de massas).

Sendo assim, esta monografia tem seu embasamento na análise de textos técnicos, livros e artigos especializados tendo como objetivo específico apresentar os principais aspectos relacionados à caracterização e conhecimento das famílias de moléculas presentes nos produtos obtidos.

Petróleo

– *Conceitos Gerais*

O petróleo é uma substância líquida, oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico, cuja cor varia segundo a origem, oscilando entre o negro e o castanho escuro (âmbar). Encontrado no subsolo, em profundidades variáveis, o petróleo é a principal fonte de energia na

atualidade. O fato de ser um recurso esgotável, aliado ao seu grande valor econômico, fez com que o mesmo se tornasse um elemento causador de grandes mudanças geopolíticas e socioeconômicas em todo o mundo. (Disponível em: http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html).

Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem a origem orgânica (biogênica) como uma teoria das mais aceitas. De acordo com essa teoria, o petróleo é uma combinação rica de moléculas de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) e quantidades menores de oxigênio, nitrogênio e enxofre. (Disponível em: http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html).

Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades. Contudo, a quantidade relativa de cada grupo de hidrocarboneto varia de óleo para óleo, afetando suas propriedades físicas e químicas, como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, entre outras. Dependendo da proporção dos compostos, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado, que é o ponto crucial para a formação da carga de entrada de uma refinaria, conforme seu mercado (PEREIRA, 2008).

– Química do Petróleo

O petróleo é constituído essencialmente de moléculas de hidrocarbonetos parafínicos ou naftênicos, aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais (PEREIRA, 2008).

Em média, o petróleo bruto contém os elementos ou compostos descritos na tabela 1.

Com essa gama de substâncias presentes, os gases e líquidos que compõem o petróleo têm inúmeras aplicações energéticas e industriais, e para tanto essas substâncias precisam ser identificadas e estudadas para poderem ser separadas.

Dessa forma, os constituintes das frações do petróleo podem ser classificados em dois grandes grupos: os hidrocarbonetos e os compostos contendo heteroátomos. Os hidrocarbonetos são constituídos essencialmente por carbono (C) e hidrogênio (H); Os compostos heteroatômicos contêm além de C e H, os heteroátomos enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O), Vanádio (V), Níquel (Ni) ou Ferro (Fe) (BEENS, 2000).

Os hidrocarbonetos podem ser divididos nos seguintes grupos:

Tabela 1 – Proporções dos principais elementos presentes em óleos crus.

Elementos ou compostos	Quantidade (%)
Carbono	84
Hidrogênio	14
Enxofre (sulfeto de hidrogênio, sulfetos, dissulfetos, enxofre elementar)	De 1 a 3
Nitrogênio (compostos básicos com grupos amina)	Menos de 1
Oxigênio (encontrado em compostos orgânicos como o dióxido de carbono, fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos)	Menos de 1
Metais (Níquel, Ferro, Vanádio, Cobre, Arsênio)	Menos de 1
Sais (cloreto de sódio, cloreto de magnésio, cloreto de cálcio)	Menos de 1

Fonte: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo1.htm>

· Alcanos acíclicos: Este grupo compreende as parafinas, com cadeia linear, e isoparafinas, com cadeia ramificada. Como exemplos de alcanos acíclicos pode-se citar: metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano, hexano.

· Alcanos cíclicos ou cicloalcanos: São conhecidos como naftenos ou hidrocarbonetos naftênicos. Suas estruturas em anéis permitem classificá-los pelo número desses anéis como mononaftenos, dinaftenos e assim por diante. Os anéis podem ser fundidos ou não, e podem existir ou não anéis de cinco membros como apresentado na figura 1. Como exemplos de naftenos, pode-se citar: ciclohexano, metilciclopentano.

· Alcenos: São conhecidos como olefinas em química de petróleo, com cadeia linear ou ramificada. Este grupo é muito escasso em frações mais pesadas de petróleo, sendo mais comumente encontrados em correntes leves resultantes dos processos de separação e craqueamento. Como exemplos de alcenos, pode-se citar: etileno, buteno, isobuteno;

· Aromáticos: Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam suas estruturas em anel, sendo compostos por um ou mais anéis. Assim, os aromáticos são classificados de acordo com o número de anéis: monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, e assim por diante. Os hidrocarbonetos existentes em petróleo e derivados, principalmente nas frações mais pesadas são normalmente encontrados associados a anéis naftênicos e a cadeias laterais


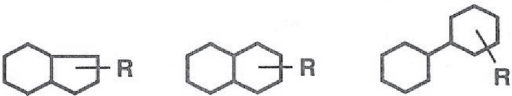
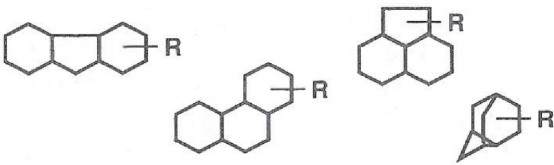
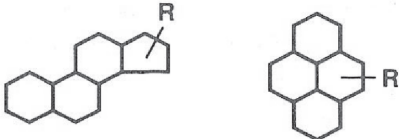
Mononaftenos, $C_n H_{2n}$	
Dinaftenos, $C_n H_{2n-2}$	
Trinaftenos, $C_n H_{2n-4}$	
Tetraaftenos, $C_n H_{2n-6}$	

Figura 1 – Exemplos de vários tipos de naftenos, onde - R são substituintes alquila ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, ...) (PEREIRA, 2008).

alifáticas. Compostos de mais de dois anéis são comuns em frações pesadas de petróleo. Em termos gerais, são referenciados como hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH). Como exemplos de hidrocarbonetos aromáticos, pode-se citar: benzeno, naftaleno e antraceno;

Os compostos contendo heteroátomos são classificados de acordo com o heteroátomo presente na molécula em: compostos sulfurados, compostos nitrogenados, compostos oxigenados e compostos metálicos (contendo vanádio, níquel, ferro, entre outros). Além disso, as suas funcionalidades ($=S$, $-SH$, $\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$, $-OH$, $=C=O$) complicam ainda mais a tarefa da caracterização. Ainda pode ocorrer, em uma mesma molécula, mais de um heteroátomo (HEROD, 1998), probabilidade essa que aumenta à medida que se aumenta a massa molar média dos resíduos.

Os compostos heteroatômicos, apesar de existirem em menores quantidades, são de grande importância para o estudo de materiais derivados do petróleo, como os piches e as fibras de carbono, devido às suas elevadas reatividades térmicas. Em outras palavras, a sua capacidade de reagir sob tratamento térmico (CERNÝ, 1989, MENÉNDEZ, 1997, ZANDER, 1987).

Todas essas classes mencionadas estão interligadas, e as concentrações dos heteroátomos e diversas combinações de carbono e hidrogênio tornam a complexidade destes materiais grande o suficiente para oferecer obstáculos por vezes não superáveis pelas técnicas analíticas mais comuns.

– *Processamento e Refino do Petróleo*

O petróleo contém centenas de diferentes tipos de hidrocarbonetos misturados e, para separá-los, é necessário **refinar o petróleo**.

As cadeias de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos têm pontos de ebulição que vão aumentando progressivamente, o que possibilita separá-las através do processo de destilação, que envolve aquecimento, vaporização, fracionamento, condensação e resfriamento (Disponível em: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo1.htm>).

Os produtos da destilação atmosférica compreendem: nafta, gasolina, querosene, gasóleo leve, gasóleo pesado, gás de refinaria (metano e etano) e um resíduo de fundo, chamado Resíduo Atmosférico – RAT. Este resíduo de fundo é a fração pesada que não se vaporizou, que segue então para a unidade a vácuo (SZKLO, 2005).

Ou seja, as frações pesadas da unidade de destilação atmosférica seguem para a unidade a vácuo, que realiza a destilação dessas frações a pressões reduzidas. Portanto, o vácuo é simplesmente uma forma de reduzir os pontos de ebulição das frações pesadas e permitir a separação, pois na pressão atmosférica, estas frações entrariam em ebulição a temperaturas muito altas e ocorreria decomposição dos componentes, assim como formação indesejada de coque dentro dos equipamentos (SZKLO, 2005).

Os produtos da destilação a vácuo são o gasóleo leve de vácuo, o gasóleo pesado de vácuo e o resíduo de vácuo (RV). Esses produtos seguem para as unidades de conversão, as chamadas unidades *downstream*, para a produção de derivados de maior valor agregado (SZKLO, 2005).

Nas unidades *downstream*, o processo de conversão implica na alteração da estrutura molecular dos hidrocarbonetos, seja rearranjando vários pedaços para fazer os hidrocarbonetos desejados (alquilação), seja combinando pedaços menores para criar outros maiores (**reforma**), seja dividindo grandes cadeias de hidrocarbonetos em pedaços menores (**craqueamento**) (SZKLO, 2005).

Como o processo de craqueamento é o responsável pela obtenção dos RAROs, principal objeto de estudo desse trabalho, esse processamento

será um pouco mais abordado. Assim, existem basicamente dois processos de craqueamento: o térmico, que emprega calor e pressão como agente de quebra de moléculas pesadas em leves, e o processo catalítico, cujas reações ocorrem em condições menos rigorosas. O último processo tem sido mais largamente utilizado, pois trata-se de um processo mais seletivo, devido à presença dos catalisadores (ou mistura de catalisadores, normalmente zeólitas). Os resíduos do craqueamento catalítico são altamente aromáticos, pois os catalisadores utilizados dificilmente quebram os anéis aromáticos (SZKLO, 2005).

– *Resíduos do Craqueamento Catalítico*

Um dos objetivos de se estudar os resíduos pesados de petróleo e, mais especificamente, os hidrocarbonetos poliaromáticos, está no fato de que estes materiais são precursores de produtos de altíssima tecnologia, como os materiais de carbono. Estes materiais acabados se caracterizam por uma alta densidade e altíssimas propriedades mecânicas (PEREIRA, 2008). As figuras de 2 a 4 mostram exemplos de aplicações comerciais destes materiais.

No caso dos materiais de carbono, estes se formam a partir do resíduo aromático de petróleo, seguindo o fluxograma apresentado na figura 5. Os resíduos de petróleo, resultantes do craqueamento catalítico das refinarias são submetidos a uma nova destilação, onde uma grande quantidade de materiais volatilizam. O produto desta etapa é um resíduo de fundo sólido, denominado piche. Este piche inicial não apresenta orientação na sua mi-

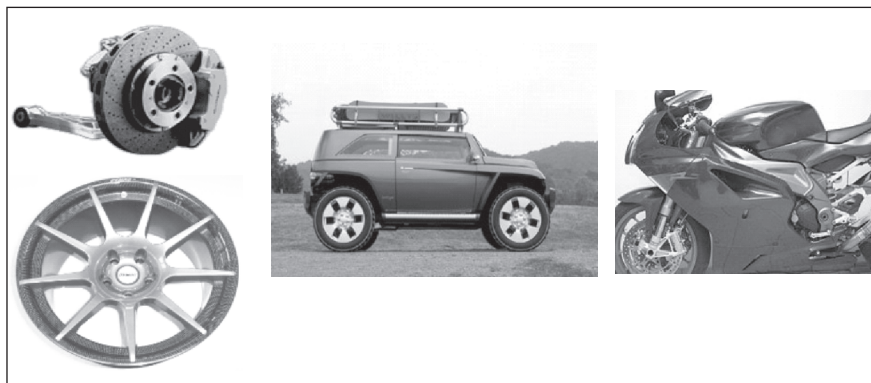


Figura 2 – Aplicações de materiais de carbono na indústria automobilística – discos de freios, rodas, carrocerias monobloco (maior desempenho e durabilidade) (PEREIRA, 2008).



Figura 3 – Aplicações de materiais de carbono na indústria esportiva – palmilha para prótese, capacete, caiaque e taco de golf (desenho e ergonomia) (PEREIRA, 2008).

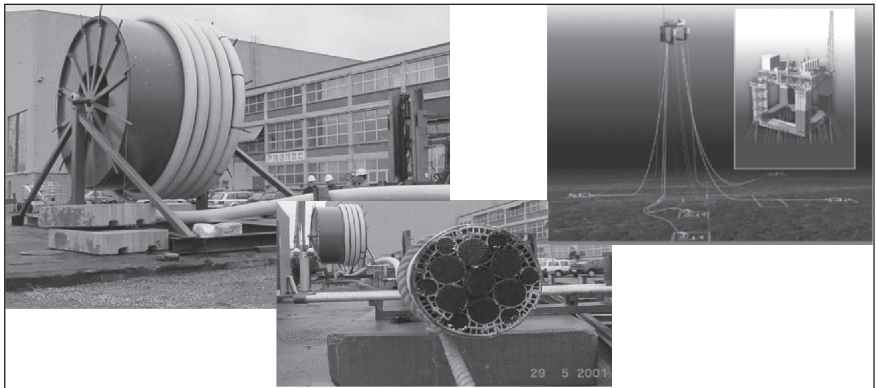


Figura 4 – Aplicações de materiais de carbono na indústria petrolífera – tendons e risers em fibra de carbono, em substituição ao aço, para fixação de plataformas e prospecção, respectivamente, em grandes profundidades. (PEREIRA, 2008).

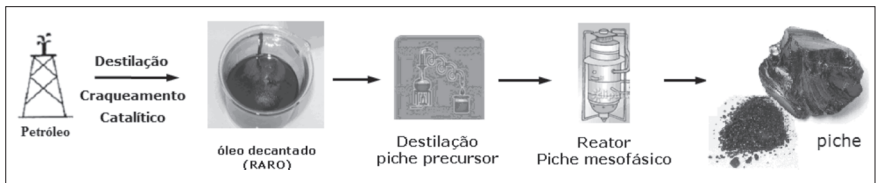


Figura 5 – Etapas do processo de produção de piches de alta qualidade precursores de materiais de carbono de alto desempenho (PEREIRA, 2008).

croestrutura e, portanto, é conhecido como piche isotrópico (GREINKE, 1994, HURT, 1999). Este piche é submetido, posteriormente a um tratamento térmico em reator, a altas temperaturas e pressões, dando origem a um piche anisotrópico, isto é, piche de alta qualidade para a obtenção de materiais de carbono.

– *Resíduo Aromático de Petróleo (RARO)*

O RARO é um óleo decantado, resíduo do craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo, ou seja, é um resíduo basicamente aromático, precursor de produtos de altíssima tecnologia, como os materiais de carbono.

É um material que não é utilizado na indústria petroquímica, por se tratar de um resíduo, cuja destinação (por questões ambientais) aloca sempre altos custos.

A conversão térmica (pirólise) de um resíduo de petróleo a piche mesofásico e, posteriormente a coque, envolve principalmente reações químicas de “polimerização”, ou seja, reações de aumento de massa molar. À medida que o material é aquecido os componentes mais leves destilam, aumentando a massa molar média (não só em virtude da destilação como também das reações químicas das espécies mais reativas) e a viscosidade do material restante. (FITZER, 1971, LEWIS, 1982, GREINKE, 1994, TORREGROSA-RODRÍGUEZ, 2000, RODRÍGUEZ-REINOSO, 2001).

Assim, a partir do tratamento térmico dos RAROs a altas temperaturas, ocorre a destilação de voláteis e a polimerização das moléculas aromáticas, obtendo-se os piches.

De acordo com a figura 6, o material torna-se sólido, resultando em diferentes piches de petróleo que apresentam comportamentos distintos, dependendo do material de partida e das condições de processamento.

Esses piches também podem produzir materiais de maior valor agregado, tais como fibras de carbono e compósitos carbono-carbono, uma vez que são os precursores destes materiais.

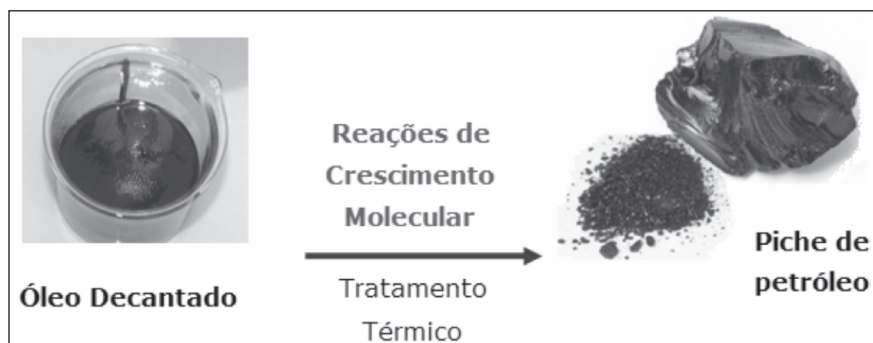


Figura 6 – Esquema de produção de piche de petróleo a partir do óleo decantado (RARO) (PEREIRA, 2008).

– *Técnicas de Análise de Frações de Petróleo*

Uma particularidade dos materiais estudados é que se tratam de misturas complexas de hidrocarbonetos. Segundo Zander (1987), “as centenas de compostos que constituem os resíduos de petróleo e os materiais derivados variam em estrutura molecular, tamanho, polaridade, funcionalidade e reatividade química e térmica”.

Deste mesmo modo, também são muitos os tipos de reações químicas que podem ocorrer durante um processo de conversão (LEWIS, 1982): craqueamento, isomerização, ciclização, transferência de hidrogênio (MACHNIKOVSKI, 2001), abertura de anéis, remoção de heteroátomos, desidrogenação, condensação e formação de coque. Todas as reações contribuem, da sua forma, para a formação dos domínios responsáveis pelas diversas propriedades dos materiais de carbono resultantes (PEREIRA, 2008).

Portanto, antes de se analisar qualquer material, sobretudo materiais complexos e heterogêneos, como é o caso dos materiais de petróleo, deve-se definir quais são as informações que se está buscando, e quais informações são necessárias e suficientes para se prever determinado comportamento durante o processamento. Assim, todas as substâncias podem ser agrupadas em classes de funcionalidade e reatividade semelhantes. Como consequência, a composição, bem como a ocorrência de uma determinada família de hidrocarbonetos, depende do tipo de material, da sua origem e do seu histórico de processo (PEREIRA, 2008).

As amostras de resíduos aromáticos (RAROs) e de piches são matrizes complexas, sendo necessária uma pré-separação antes de desenvolver qualquer metodologia analítica para a identificação dos compostos presentes.

Para este trabalho, estudou-se a técnica da extrografia, utilizando-se sílica como fase estacionária. Escolheu-se esta fase pela sua característica polar, o que ocasiona uma maior adsorção dos compostos polares e é adequada à separação em ordem de polaridade crescente, por dessorção preferencial dos compostos apolares.

O pré-fracionamento estudado foi o que utilizava a metodologia desenvolvida por GRANDA (1990) com algumas modificações.

– *Extrografia*

A extrografia não é um processo puramente cromatográfico. A técnica possui esse nome por se tratar de um procedimento que alia carac-

terísticas de extração e de cromatografia em coluna aberta, onde pode-se utilizar adsorventes comuns como sílica e alumina.

Essa técnica permite a separação dos componentes em frações de classes distintas e em quantidade suficiente para que se possam conduzir análises subsequentes (infravermelho, análise térmica, entre outras). Portanto, os grupos de substâncias e não moléculas individualizadas determinam a caracterização química e as propriedades destes materiais.

No caso de piches e resíduos pesados de petróleo, um método geral tem sido muito utilizado nos últimos anos em publicações científicas, com algumas variações. Entre outras alternativas, pode-se citar a escolha do adsorvente adequado (podendo ser, inclusive, combinações de adsorventes de propriedades diferentes), dos solventes a serem empregados, bem como a quantidade de cada fração e da razão amostra/adsorvente. Além disso, entram como variáveis a granulometria da amostra (no caso de amostras sólidas), a configuração do equipamento (coluna, detector) e o meio de introdução dos solventes (PEREIRA, 2008).

Neste tipo de fracionamento, a amostra é colocada no topo da coluna preenchida com uma fase estacionária. Quando se adicionam os solventes, os compostos presentes na amostra deslocam-se através da coluna recheada. Os compostos que possuem pouca afinidade com o recheio se deslocam mais rapidamente. As interações entre amostra, adsorvente e solvente governam o mecanismo de retenção. Escolhe-se o adsorvente e solvente apropriados e os componentes da amostra são deslocados em função da sua polaridade e afinidade com cada solvente.

As frações separadas são coletadas e submetidas a determinações gravimétricas após evaporação dos solventes em rotoevaporador a vácuo ou outros processos de médio vácuo.

A eluição em fase normal, mais amplamente utilizada, tem sido conduzida com fluxo gravitacional de solvente ou por fluxo induzido de média pressão, de forma a acelerar o fracionamento. Usualmente, os saturados são eluídos com um n-alcano.

Os aromáticos e as moléculas polares são eluídas com solventes ou misturas de solventes mais fortes como tolueno, diclorometano, clorofórmio, acetona, quinolina, entre outros.

As frações obtidas podem ser posteriormente caracterizadas através de outras técnicas como: análise elementar, peso molecular médio, RMN, espectrometria de infravermelho, HPLC, entre outros.

Na abordagem desse trabalho, a cromatografia é utilizada como uma técnica de separação na análise de alguns destes materiais complexos, devido à seletividade de diferentes fases estacionárias para determinadas famílias de compostos.

Muitas técnicas cromatográficas têm sido utilizadas para a caracterização de frações de petróleo. Em alguns casos são aplicadas para separar e determinar compostos individuais ou compostos-alvo (HERTZ, 1980, OLIVEIRA, 2006). Porém, como os grupos de moléculas (e não moléculas individualmente) são responsáveis pelas características de um precursor, a análise de grupo por cromatografia tem sido a abordagem mais popular para a caracterização destes materiais (BARMAN, 2000, McKERRELL, 1993).

Materiais e Métodos

- Materiais

Os resíduos aromáticos utilizados neste trabalho, A, B e C, são oriundos de diferentes fontes. Todos os resíduos aromáticos foram homogeneizados antes das análises. A homogeneização foi realizada com bomba centrífuga, por recirculação dos óleos nos tonéis recebidos.

Os piches PA, PB e PC foram obtidos nas instalações do Centro Tecnológico do Exército por tratamento térmico dos resíduos aromáticos precursores através de um processo de dois estágios, onde, na primeira fase, obtém-se um piche isotrópico e, na segunda, piches anisotrópicos. O tratamento térmico foi mais severo do piche PA para o piche PC.

A caracterização físico-química das amostras trabalhadas foi realizada segundo as normas citadas na tabela 2, nos laboratórios da Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono (STMC) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx).

Como adsorvente, foi utilizada Sílica Gel 60 (Fornecida pela Vetec, com granulometria 0,063-0,200 mm), que foi ativada por duas horas a 130°C em estufa e resfriada em dessecador para posterior uso. Utilizaram-se solventes com alto grau de pureza (grau HPLC).

- Equipamentos

Além dos equipamentos e aparelhagens comumente utilizadas em laboratório, foram utilizados três equipamentos específicos: Concentrador de

Tabela 2 – Metodologia das análises físico-químicas

Análises	Metodologias/ Normas
Massa Específica	1) ASTM D2320 2) Autopícnômetro a hélio específico para a análise
Valor de Coqueificação	ASTM D2416
Insolúveis em Tolueno	ASTM D4312
Insolúveis em Quinolina	ASTM D2318

Amostras, Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas e Rotoevaporador.

– *Concentrador de Amostras*

Após a separação (Extrografia), o solvente de cada fração foi evaporado. Essa evaporação foi conduzida num concentrador de amostras, modelo TE-0194, da marca TECNAL (Figura 7). Trata-se de um equipamento fechado com um banho de aquecimento de temperatura programável e galeria (Figura 8) onde são colocados os tubos de vidro com a amostra a ser concentrada. Para cada tubo existe uma agulha com saída de nitrogênio



Figura 7 – Concentrador de Amostras.

com fluxo controlado para acelerar a evaporação. As frações foram evaporadas a 50°C.

- Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrômetro de Massas

O equipamento da marca Shimadzu, modelo QP 2010, possui uma fonte de íons para impacto de elétrons com controle independente de

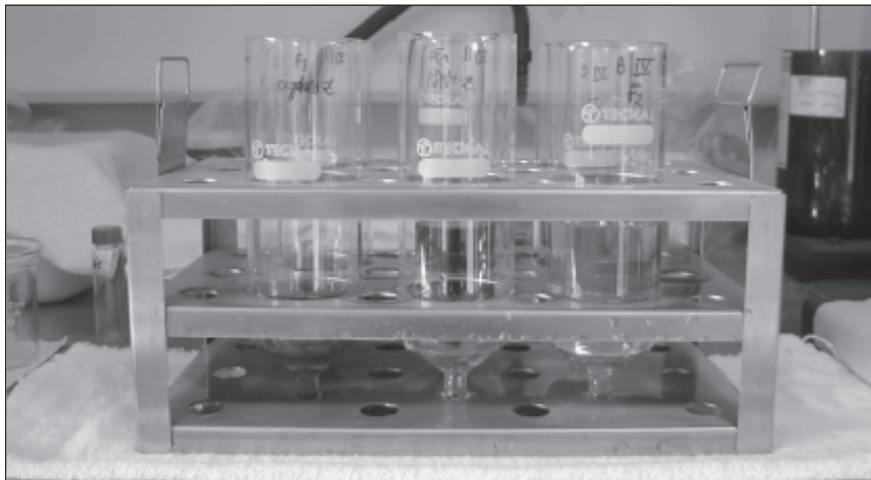


Figura 8 – Galeria com os tubos contendo as frações para evaporação.

temperatura; um analisador quadrupolo, com ajuste de energia entre 10 a 200 eV, e intervalo de massa de 1,5 a 1024 m/z; um forno de colunas de 4 a 450°C com possibilidade de 20 rampas e taxa de aquecimento de 0 a 100°C/minuto. (Figura 9)

- Rotoevaporador

O equipamento da marca IKA, modelo RV 05 Basic, foi utilizado para a evaporação do solvente usado no preparo das amostras. A temperatura do banho foi programada para 50°C. (Figura 10)

Métodos

- Pré-fracionamento

De uma forma geral, as amostras foram pesadas, solubilizadas em diclorometano e adsorvidas em sílica pré-ativada em determinada razão



Figura 9 – Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas.

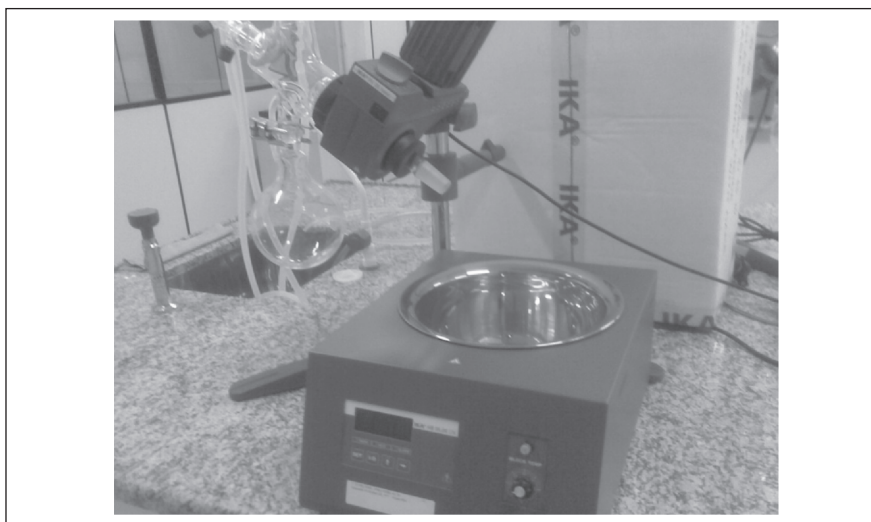


Figura 10 – Rotoevaporador.

amostra: adsorvente. O diclorometano foi removido por destilação a vácuo em evaporador rotativo e os resíduos sólidos (sílica + amostra) foram secos sob fluxo de nitrogênio.

Após completa remoção do solvente e secagem do material, este foi colocado em coluna de vidro (camada de extração). No fundo da coluna

foi colocada sílica ativada não carregada numa razão de 2:1 para a sílica impregnada com amostra para se evitar sobreposição das frações (camada de separação), conforme a figura 11:

Em seguida, as amostras foram pré-fracionadas gerando frações de naturezas químicas distintas conforme pode ser visto na figura 12:

A sequência de solventes utilizada foi a seguinte: 100 mL de n-hexano; 200 mL de mistura 64% de n-hexano e 36% de tolueno; 200 mL de clorofórmio e 200 mL de mistura 90% clorofórmio e 10% álcool etílico. As quantidades de solventes citadas referem-se a 1 g das amostras. Assim, através dos solventes empregados, espera-se obter em cada fração compostos químicos de funcionalidade semelhantes, conforme pode ser observado na tabela 4.

O esquema da metodologia empregada neste trabalho encontra-se na figura 13.

– *Análise quantitativa das frações por Gravimetria*

Inicialmente, antes do fracionamento, foram feitas várias pesagens em balança analítica para cada recipiente vazio e perfeitamente seco (que conteve cada fração após a extrografia) de onde se tirou a média. Após o fracionamento foram realizadas várias pesagens dos recipientes contendo a fração, de onde se tirou a média dos pesos para cada fração e diminuiu-se do peso médio do recipiente vazio, gerando as distribuições mássicas para cada material de petróleo. Tanto as distribuições mássicas (Figura 14) quanto a

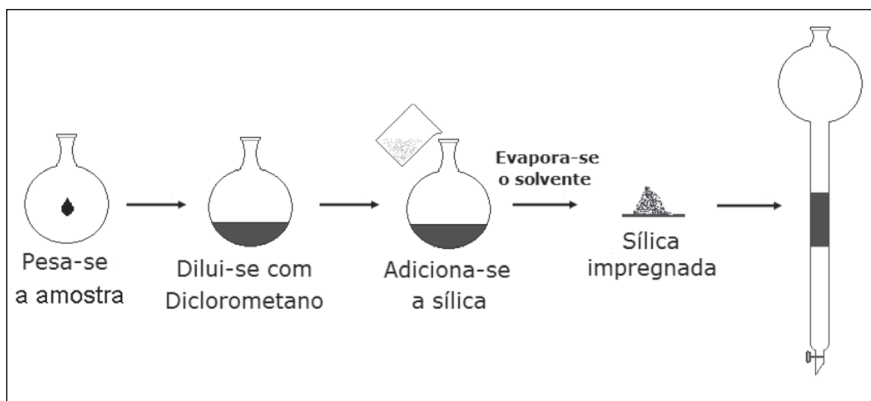


Figura 11 – Esquema de impregnação de amostras para a técnica de extrografia. (PEREIRA, 2008)

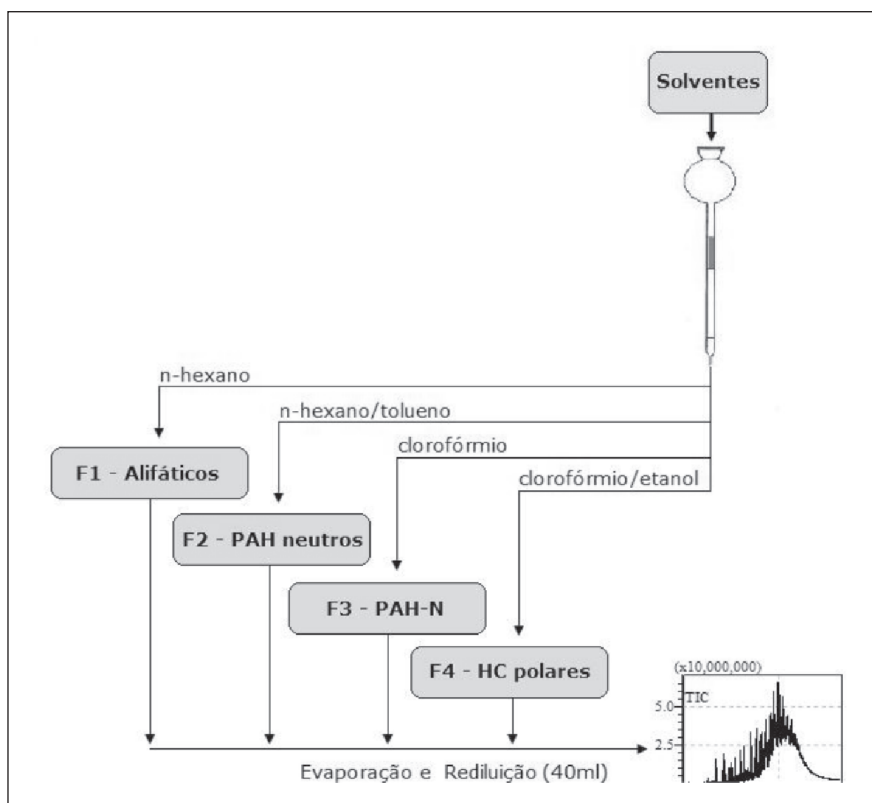


Figura 12 – Fluxograma da metodologia adotada no fracionamento, gerando 04 frações de naturezas químicas distintas: frações 1, 2, 3 e 4.

recuperação do material após a evaporação dos solventes das frações (Tabela 5) encontram-se no Capítulo 5 – Resultados e Discussão.

Após a pesagem das frações e determinação das distribuições mássicas das mesmas, realizou-se a caracterização das frações usando a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas para verificar a presença de classes de compostos nas frações e a eficiência da separação.

- Caracterização das frações

A separação cromatográfica e a identificação dos compostos foram efetuadas utilizando-se o cromatógrafo Shimadzu (modelo QP2010) acoplado a um espectrômetro de massas com ionização por impacto ele-

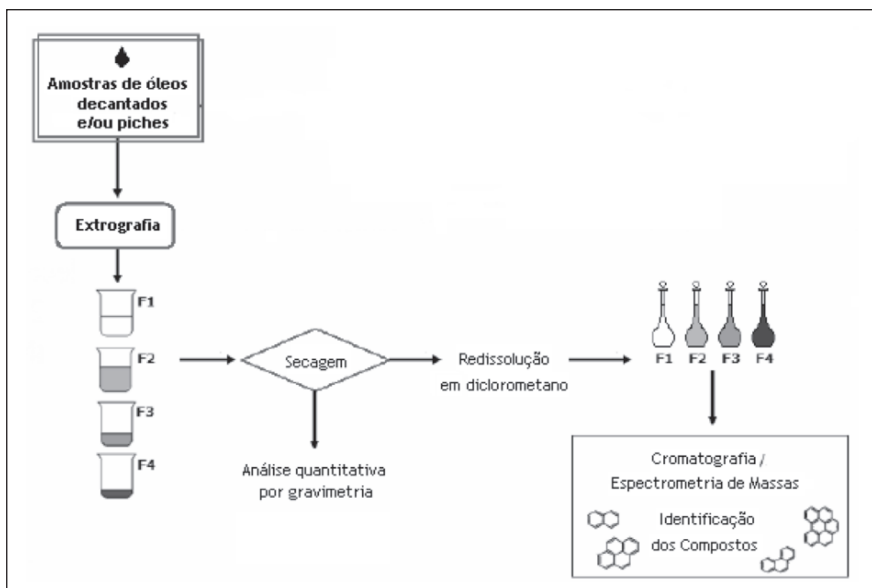


Figura 13 – Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho.

trônico. Empregou-se uma coluna capilar DB-5 HT® da Agilent (25m x 0,32 mm e 0,2 μ m de espessura de filme), tendo como fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilsiloxano. As condições cromatográficas foram: patamar isotérmico inicial de 4 minutos a 80° C; aquecimento linear de 80 a 180° C com uma taxa de aquecimento de 20° C/min; aquecimento até 360°C com uma taxa de aquecimento de 5° C/min; patamar isotérmico

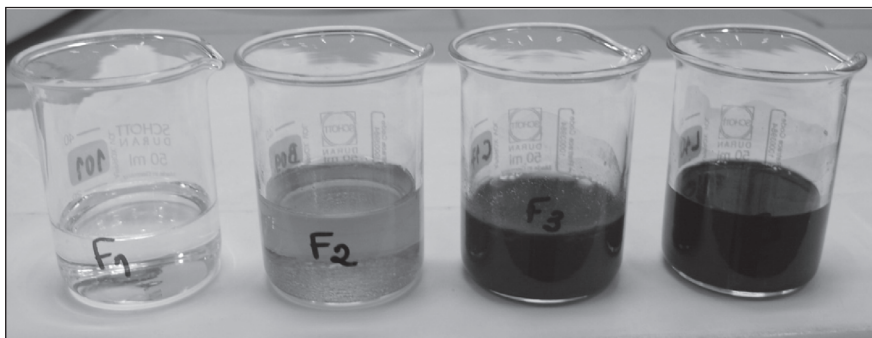


Figura 14 – Exemplo das 04 frações obtidas após a extrografia.

co na temperatura final por 5 minutos; injetor a 250° C; detector a 250° C; interface a 230° C; taxa de “split” de 1/20; fluxo de gás (hélio) de 1mL/min e a aquisição de dados foi iniciada a partir dos 4 minutos. Os espectros de massa foram registrados num intervalo de massa de 30-500 u.m.a, que compreende os compostos identificados neste tipo de material. A fase estacionária utilizada separa os componentes em termos de números de anéis e massas molares.

Resultados e Discussão

A caracterização físico-química das amostras utilizadas nesse trabalho encontra-se na tabela 3 abaixo.

A fase estacionária utilizada no pré-fracionamento possui uma seletividade para os compostos polares. Os compostos são extraídos da fase onde estão adsorvidos de acordo com sua afinidade pelos solventes utilizados. A escolha dos eluentes e de sua ordem foi tal de modo a se obter o esquema de separação que se verifica na tabela 4.

Uma camada de sílica não carregada foi colocada depois da fase adsorvida com amostra para evitar que compostos pertencentes a outras frações contaminassem a fração que estivesse sendo extraída do sistema. Essa camada de sílica “pura” fornece a quantidade de sítios ativos necessária para evitar uma possível saturação, impedindo com isso, a passagem de

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos RAROs e dos piches.

Análises	RAROs			Piches		
	A	B	C	PA	PB	PC
M. E. ^a (g/cm ³)	1,084	1,077	1,036	1,215	1,228	1,300
V.C. ^b (%)	4,79	14,81	4,11	33,87	49,79	62,33
I.T. ^c (%)	0,03	0,09	0,33	5,59	12,50	34,69
I.Q. ^d (%)	0,00	0,00	0,06	0,37	1,63	10,44

^a Massa Específica ASTM D2320

^b Valor de Coqueificação ASTM D2416

^c Insolúveis em Tolueno ASTM D4312

^d Insolúveis em Quinolina ASTM D2318

compostos não desejáveis na fração retirada. Dessa forma, obtém-se uma distribuição confiável que é utilizada para classificar os óleos decantados e os piches em termos de grupos de compostos bem característicos.

O balanço de massa das frações obtidas da extrografia dos óleos decantados e dos piches encontra-se na figura 15.

Através de gravimetria, notou-se que as quantidades recuperadas dos RAROs variaram pouco e que a recuperação dos óleos é de quase 100% - 99,98% (A), 99,85% (B) e 99,26% (C). Esses valores nos indica que a separação do material foi bem sucedida, e que a massa inicialmente pesada foi quase totalmente recuperada no somatório das frações. Essa recuperação está diretamente relacionada aos teores de insolúveis em solventes orgânicos dos óleos, como visto na tabela 3.

O mesmo não pode ser afirmado quando avaliamos a extrografia em piches. Neste caso, verificou-se uma perda nas quantidades recuperadas: 98,2% (PA), 90,8% (PB) e 65,6% (PC). Essa perda é uma limitação da téc-

Tabela 4 – Solventes empregados no esquema de separação (extrografia).

Fração	Solvente	Compostos
1	n-Hexano	Hidrocarbonetos Alifáticos
2	n-Hexano/Tolueno	Hidrocarbonetos Poli aromáticos
3	Clorofórmio	Hidrocarbonetos Nitrogenados neutros
4	Clorofórmio/Etanol	Compostos Polares

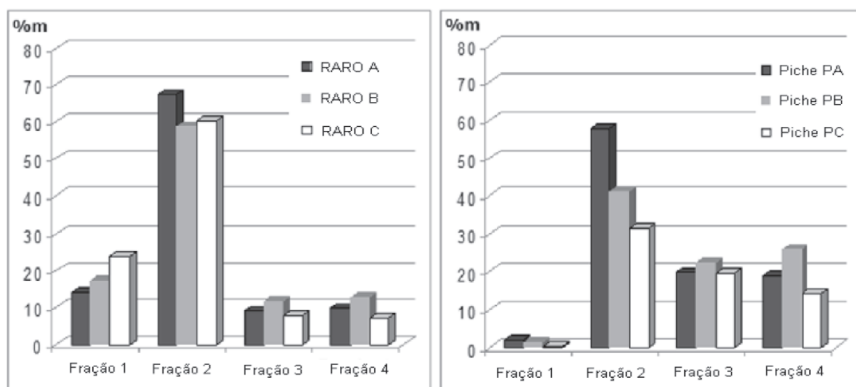


Figura 15 – Distribuição relativa das frações dos óleos decantados e dos piches analisados.

nica, pois embora na literatura seja usual encontrar piches que ainda contêm moléculas pequenas como antraceno, acenafteno, entre outras (BERMEJO, 1994), esse tipo de material possui compostos com massa molecular elevadas, o que faz com que essas moléculas maiores fiquem retidas na coluna extrográfica e não possam ser contabilizadas nem analisadas.

Observamos que os piches PA e PB, tem sua recuperação na casa dos 90%, porém a recuperação do piche PC é muito inferior. Isso pode ser explicado pela presença de moléculas com massa molar mais elevada. Como o piche PC recebeu um tratamento térmico mais severo, ele apresentou um aumento no teor de insolúveis (Tabela 3) e, conseqüentemente, também apresentou uma maior fração que fica retida na coluna, que é identificado devido à baixa recuperação do mesmo.

Após a pesagem, cada fração foi analisada por CG-EM para comparação e identificação dos compostos presentes tanto nos óleos pesados (oriundos do craqueamento catalítico de petróleo), quanto nos piches produzidos nas instalações do CTEX a partir desses óleos.

Previamente às análises de CG-EM, todas as frações estudadas foram rediluídas em diclorometano, e levadas a volume constante, pois deste modo, é fácil observar a diferença nos cromatogramas de frações de diferentes óleos e piches.

Para a técnica de CG-EM, que usa coluna de baixa polaridade, a separação se dá praticamente em termos de ponto de ebulição. O ponto de ebulição de um composto depende de sua polaridade e de sua massa molecular. Quanto mais polar é a substância, maior é seu ponto de ebulição.

Como a separação extrográfica já segregou os compostos em funções químicas de natureza similar, a separação no cromatógrafo gasoso ocorre em função do tamanho dos compostos ou da massa molecular.

A CG-EM revelou que a fração 1 dos óleos é composta, na sua maioria, por hidrocarbonetos alifáticos, principalmente parafinas lineares, do C14 ao C31. Na figura 16a estão representados os fragmentogramas dos íons

Tabela 5 – Recuperação em porcentagem dos RAROs e dos piches fracionados por extrografia.

Amostras	RARO A	RARO B	RARO C	Piche PA	Piche PB	Piche PC
Recuperação (%)	99,9	99,8	99,2	98,2	90,8	65,6

m/z 57 (em vermelho) e m/z 191 (em verde). O íon m/z 57 é característico das parafinas lineares, em cujo fragmentograma se pode observar mais facilmente a série homóloga de compostos alifáticos lineares. O íon m/z 191 é característico dos compostos terpenóides (AZEVEDO, 2006), extremamente comuns em produtos de petróleo, e que, por sua natureza apolar eluem na fração 1, pois não adsorvem preferencialmente aos sítios ativos da sílica. Para os piches (Figura 16b), os cromatogramas obtidos pelas análises de CG-EM indicam a ausência dos hidrocarbonetos alifáticos característicos das frações 1. Nesse caso, monitorando o íon m/z 57, verifica-se que as frações parafínicas do óleo pesado foram quase totalmente decompostas durante o tratamento térmico, devido à destilação destes compostos mais leves.

Os cromatogramas das frações 2 obtidos, ao contrário dos cromatogramas das frações 1, são mais complexos e indicam uma grande quantidade de compostos. Da mesma forma que nas frações 1, a CG-EM identificou hidrocarbonetos poliaromáticos neutros com 2 a 7 anéis com cadeias laterais alifáticas e suas famílias de isômeros na fração 2. Compostos naftênicos e bifenílicos também foram detectados.

Mais uma vez, como foi dito para as frações 1 onde vimos o fragmentograma do íon base das parafinas m/z 57, também podemos monitorar os íons base dos compostos aromáticos e verificar sua ocorrência nos cromatogramas (em que locais cada família elui). Para cada pico do cromatograma existe um espectro de massas e o íon base, no caso dos aromáticos, é o íon molecular devido à estabilidade das estruturas aromáticas que não fragmentam. Como exemplo, temos a família do naftaleno (M.M. = 128 Da) com uma metila (m/z 142), duas metilas (m/z 156), três metilas (m/z 170) e assim por diante.

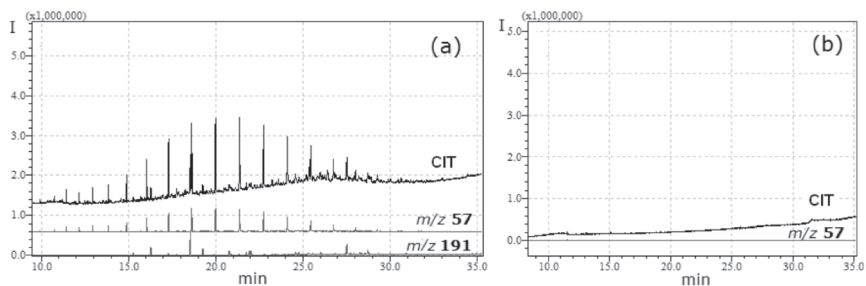


Figura 16 - Cromatogramas de íons totais da fração 1 (preto) do RARO A (a) e do piche PA (b) e fragmentogramas dos íons m/z 57 (parafinas) em vermelho e m/z 191 (terpenos) em verde.

Como já era esperado, observa-se a eluição dos compostos mais leves primeiro, que, por serem menores, percolam mais rapidamente e possuem menor densidade eletrônica e menor interação com a fase estacionária. (Figura 17)

Observa-se, comparando os cromatogramas das frações 2, que o tratamento térmico dos óleos para produzir piches, elimina primeiramente os compostos mais leves, aumentando a concentração dos mais pesados. Na sua maioria, os compostos que volatilizam são os hidrocarbonetos de 2 e 3 anéis como pode ser visto ao monitorar a família do antraceno. Observa-se que para o piche PA só existem compostos acima de 3 anéis (Figura 18).

A CG-EM mostrou que a fração 3 é composta de hidrocarbonetos aromáticos nitrogenados, na sua maioria carbazóis. E assim como os cromatogramas das frações 2, também possuem uma grande quantidade de picos. Da mesma forma que as frações anteriores, sua eluição no sistema cromatográfico se dá em ordem crescente de massa molecular.

Igualmente, com o tratamento térmico, os compostos menores são volatilizados, restando somente os compostos mais pesados. Verifica-se também um crescimento molecular devido a reações de condensação e polimerização como pode ser visto na figura 19.

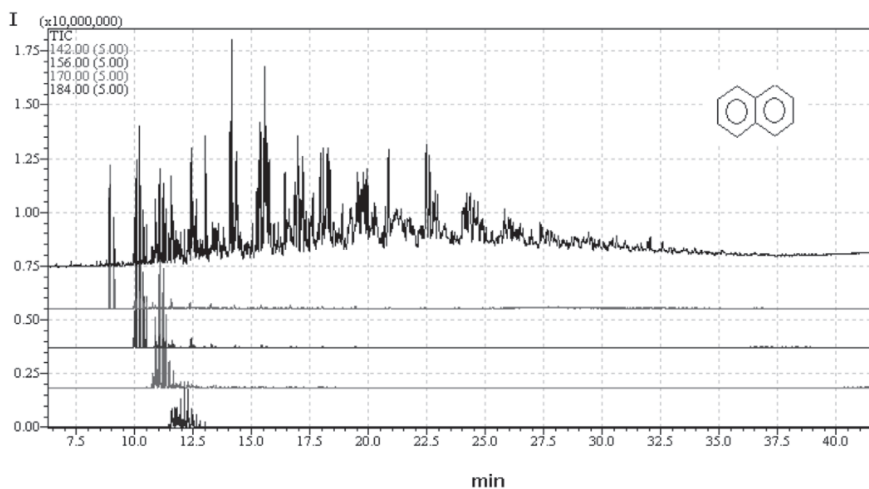


Figura 17 - Cromatogramas de íons totais da fração 2 (preto) do RARO B e respectivos fragmentogramas da família do naftaleno ($128\text{Da} + n.14\text{Da}$), onde n é o número de substituintes metila do composto.

Da mesma forma que as demais frações, a CG-EM identificou que a fração 4 é composta principalmente por substâncias polares que contêm oxigênio (cetonas e furanos) e enxofre (tiofenos). Essa fração é a mais difícil de se analisar, pois os compostos polares não são muito bem analisados por CG-EM. Com isso, não foi possível observar mudanças substanciais em ambos os cromatogramas (óleos e piches). No entanto, o comportamento da perda dos compostos mais leves continuou. (Figura 20)

Conclusão

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) é a melhor técnica de análise e identificação quando os materiais são leves e voláteis o suficiente para passarem pelas colunas utilizadas. Esta técnica possui uma alta resolução, superior a outras técnicas de separação como a cromatografia líquida de alta eficiência. Sua limitação está justamente no limite de massa molar superior que, para compostos poliaromáticos, observou-se ser de aproximadamente 400 u.m.a.. Assim, a maior dificuldade da técnica de cromatografia para análises de materiais pesados de petróleo

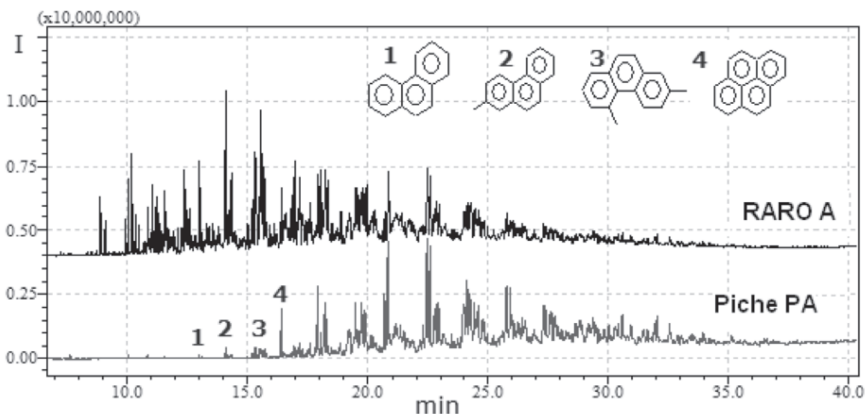


Figura 18 - Cromatogramas das frações 2 do RARO A (preto) e do piche PA (vermelho), onde verifica-se o desaparecimento dos compostos mais leves após o tratamento térmico e a presença de compostos acima de 3 anéis para o piche PA.

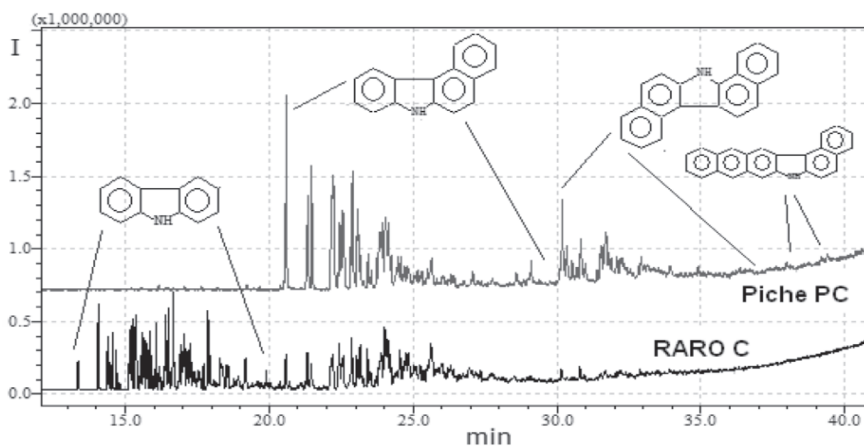


Figura 19 - Cromatogramas das frações 3 do RARO C (preto) e do piche PC (vermelho), onde verifica-se o desaparecimento dos compostos mais leves após o tratamento térmico, a presença de compostos mais pesados no piche PC e o surgimento de compostos com maiores massas moleculares.

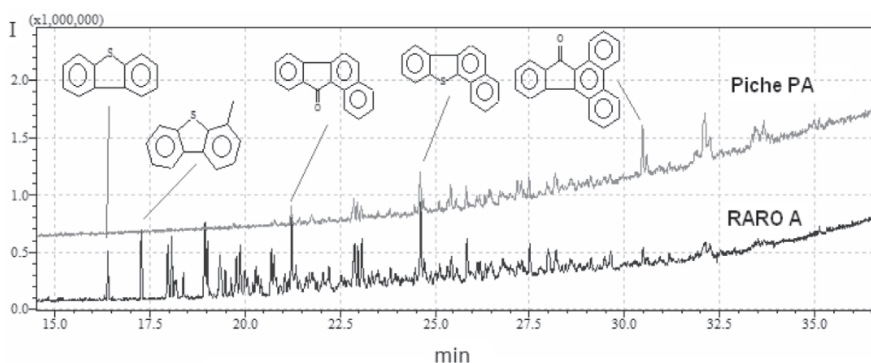


Figura 20 - Cromatogramas da fração 4 do RARO A (preto) e do piche PA (azul), onde mais uma vez verifica-se o desaparecimento dos compostos mais leves após o tratamento térmico.

está justamente em se vaporizar e ionizar as amostras, uma vez que esta limitação relaciona-se diretamente com a maior massa detectável. Para estas frações, não se consegue separação na linha base e os picos se sobrepõem, mesmo que parcialmente.

A extrografia foi aplicada com sucesso como método de pré-fractionamento de óleos e piches, pois se mostrou uma técnica robusta e com boa seletividade (não se observou sobreposição de frações e nem presença

de compostos de uma fração em outra), dividindo a amostra em frações bem definidas, o que possibilitou a observação nas mudanças de composição nas frações solúveis dos dois materiais (óleos e piches). É notório que, se não houvesse a extrografia, todos os compostos passariam pela coluna do CG-EM e haveria muita coeluição, ficando impossível identificar os compostos no detector de massas, pela grande população de íons resultantes de diferentes compostos.

Entretanto, somente compostos solúveis e voláteis são candidatos à análise, o que a torna limitada para os piches, que já possuem massas moleculares maiores e mais baixas solubilidades.

Portanto, a análise de piches ainda é incompleta, devido ao percentual de material retido na coluna que aumenta com a progressão do tratamento térmico e com o aumento da anisotropia, daí a necessidade de se utilizar técnicas complementares de análise.

Referências

Meio Eletrônico

CAMPINAS, São Paulo. UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas. CEPETRO: Centro Estudo de Petróleo. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html>. Acesso em: 18 dez 2010.

FREUDENRICH, C.C. **Como funciona o refino de petróleo**. Disponível em: <<http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo1.htm>>. Acesso em 18 dez 2010.

PEREIRA, M. H. G. **Utilização da Técnica de Extrografia na Análise de Óleos Pesados de Petróleo**. Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 2005. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0724-2.pdf>>. Acesso em 15 dez 2010.

Bibliográficas

ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1994.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia gasosa – princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

American Society for Testing and Materials - ASTM D2318: Standard Test Method For Quinoline-Insoluble (Qi) Content Of Tar And Pitch. Pennsylvania, 1998.

_____ - **ASTM D2320: Standard Test Method For Density (Relative Density) Of Solid Pitch (Pycnometer Method)**. Pennsylvania, 1998.

_____ - **ASTM D 2416: Standard Test Method For Coking Value Of Tar And Pitch (Modified Conradson)**. Pennsylvania, 1984.

_____ - **ASTM D 4312: Standard Test Method For Toluene-Insoluble (Ti) Content Of Tar And Pitch (Short Method)**. Pennsylvania, 1995.

AZEVEDO, D. A. **Apostila da Disciplina de Espectrometria de Massas Avançada**. Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BARMAN, B. N.; CEBOLLA, V. L.; MEMBRADO, L. **Chromatographic techniques for petroleum and related products**. Critical Reviews in Analytical Chemistry, v. 30, 2000.

BEENS, J.; Brinkman, U. A. T. **The role of gas chromatography in compositional analysis in the petroleum industry**. Trends in Analytical Chemistry, v. 19, 2000.

BERMEJO, J. GRANDA; M., MENÉNDEZ, R.; TASCÓN, J. M. D. **Comparative analysis of pitches by extrography and thermal analysis techniques**. Carbon, v. 32, 1994.

BUCHANAN, M. V. **Mass spectral characterization of nitrogen containing compounds with ammonia chemical ionization**. Analytical Chemistry, v. 54, 1982.

BURCHILL, P.; HEROD, A. A.; PRITCHARD, E. **Investigation of nitrogen compounds in coal tar products 1. Unfractionated materials; 2. Basic fractions**. Fuel, v. 62, 1983.

CERNÝ, J.; MITERA, J.; VAVRECKA, P. **Separation and identification of nitrogen compounds in coal-tar-pitch.** Fuel, v. 68, 1989.

COSTA LIMA, E. S.; PEREIRA, M. H. G.; CASTRO, L. D. **Investigation of aromatic compounds in heavy petroleum oils and pitches.** Anais do V Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro, 2011.

FITZER, E.; MUELLER, K.; SCHAEFFER, W. **The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon.** Chemistry and Physics of Carbon, v.7, 1971.

GRANDA, M.; MOINELO, S. R.; MENÉNDEZ, R.; BERMEJO, J. **Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches.** Fuel, v. 69, 1990.

GRANDA, M.; MOINELO, S. R.; MENÉNDEZ, R.; BERMEJO, J.; SNAPE, C. E. **Mass spectrometric characterization of polynuclear aromatic nitrogen compounds in coal tar pitches separated by extrography.** Fuel, v. 72, 1993.

GREINKE, R. A. **Early Stages of Petroleum Pitch Carbonization, Kinetics and Mechanisms.** Chemistry and Physics of Carbon, v. 24, 1994.

HEROD, A. A. **The Handbook of Environmental Chemistry: PAHs and Related Compounds.** v. 3, Part I. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

HEROD, A. A.; KANDYIOTI, R. **Fractionation by planar chromatography of a coal tar pitch for characterization by size exclusion chromatography.** Journal of Chromatography A, v. 708, 1995.

HERTZ, H. S.; BROWN, J. M.; CHESLER, S. N.; GUENTHER, F. R.; HILPERT, L. R.; MAY, W. E.; PARRIS, R. M.; WISE, S. A. **Determination of individual organic compounds in Shale oil.** Analytical Chemistry, v.52, 1980.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V., **Mass Spectrometry – principles and applications,** West Sussex: John Wiley & Sons, 2005.

HURT, R. H.; HU, Y. **Thermodynamics of Carbonaceous Mesophase.** Carbon, v. 37, 1999.

JOHN, P.; JOHNSON, C. A. F.; PARKER, J. E.; SMITH, G. P.; HEROD, A. A.; LI, C. Z.; KANDIYOTI, R. **Identification of molecular masses up to 270000u in coal and coal derived products by matrix-assisted laser desorption mass spectrometry.** Rapid Communications in Mass Spectrometry, v. 7, 1993.

LEWIS, I. C., **Chemistry of Carbonization**, Carbon, vol. 20, 1982.

MACHNIKOWSKI, J.; KACZMARSKA, H.; LESZCZYNSKA, P.; RUTKOWSKI, M. A.; DÍEZ, M. A.; ÁLVAREZ, R.; GARCÍA, R. **Fuel Processing Technology**, vol.69, 2001.

McKERRELL, E. H. **Determination of aromatic hydrocarbon types in diesel fuels – An assessment of method IP391 and a proposed modification.** Fuel, v. 72, 1993.

MENDEZ, A.; BRUZUAL, J. **Molecular Characterization of petroleum and its fractions by mass spectrometry In: HSU, C. S.** Analytical Advances for Hydrocarbon Research. New York: ed. KA/PP, 2003.

MENÉNDEZ, R.; GRANDA, M.; BERMEJO, J. **Relationship between pitch composition and optical texturas of cokes.** Carbon, v. 35, 1997.

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. V.; RODRIGUES, M. R. A.; PÉREZ, V. F.; MELECCHI, M. I. S.; VALE, M. G. R.; ZINI, C. A.; CARAMÃO E. B. **Identification of alkyl carbazoles and alkyl benzocarbazoles in Brazilian petroleum derivatives.** Journal of Chromatography A, v. 1105, 2006.

PARKER, J. E.; JOHNSON, C. A. F.; JOHN, P.; SMITH, G. P.; HEROD, A. A.; STOKES, B. J. **Identification of large molecular mass material in high temperature coal tars and pitches by laser desorption mass spectrometry.** Fuel, v. 72, 1993.

PASCH, H.; SCHREPP, W. **MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers.** Berlin: Springer, 2003.

PEREIRA, M. H. G. **Análise Cromatográfica de Óleos Pesados de Petróleo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PEREIRA, M. H. G. **Determinação de Distribuições de Massas Molares em Piches Precursores de Fibra de Carbono por Cromatografia de Permeação em Gel e Espectrometria de Massas.** Seminário para mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; TORREGROSA, P.; MARSH, H.; GÓMEZ DE SALAZAR, C.; ROMERO-PALAZÓN E. **Pyrolysis of petroleum residues III. Kinetics of Pyrolysis.** Carbon, v. 39, 2001.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do refino de petróleo.** Rio de Janeiro: Inter-ciência, 2005.

TORREGROSA-RODRÍGUEZ, P.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; RODRÍGUEZREINOSO, F.; MARSH, H.; GÓMEZ DE SALAZAR, C.; ROMERO PALAZÓN, E. **Pyrolysis of petroleum residues II. Chemistry of pyrolysis.** Carbon, v. 38, 2000.

ZADRO, S.; HAKEN, J. K.; PINCZEWSKI, W. V. **Analysis of Australian crude oils by high resolution gas chromatography-mass spectrometry.** Journal of Chromatography, v. 323, 1985.

ZANDER, M. **Recent advances in pitch characterization.** Fuel, v. 66, 1987.

ZANDER, M. **On the composition of pitches.** Fuel, v. 66, 1987.