

A CROMATOGRAFIA GASOSA NA ÁREA DE CARBOQUÍMICOS DA CSN (1)

Tércio Ernesto Rocha (2)
Sebastião Vitor Baliza (3)
Luiz Edmundo Bastos Soledade (4)
Délcio Guerra Filho (5)

RESUMO

O presente trabalho comenta o uso da cromatografia gasosa para a análise de compostos tais como naftaleno, fenol, cresóis, indeno, cumarona, antraceno, fenantreno e carbazol em amostras de alcatrão.

As potencialidades de aplicação da tecnologia são comentadas. Como a mais importante está a introdução de um estudo básico da destilação do alcatrão e seus compostos, a qual visa a um aprimoramento da qualidade dos carboquímicos produzidos.

(1) Trabalho a ser apresentado no I Encontro de Carboquímicos, ABM, Vitória, Agosto de 1988

(2) Membro da ABM, Técnico Químico do Centro de Pesquisas da CSN

(3) Membro da ABM, Chefe da Divisão de Química do Centro de Pesquisas da CSN.

(4) Membro da ABM, M Sc. em Ciência dos Combustíveis, Engenheiro Químico, Consultor Tecnológico do Centro de Pesquisas da CSN

(5) Membro da ABM, Engenheiro Químico, Pesquisador do Centro de Pesquisas da CSN

1. INTRODUÇÃO

O Centro de Pesquisa da CSN tem uma linha de pesquisa dirigida especificamente à área de Carboquímicos. Atualmente os esforços têm sido concentrados na área de alcatrão e seus derivados, a qual representa um elevado percentual do faturamento global dos carboquímicos.

O objetivo principal a ser alcançado é um conhecimento melhor do processo e dos produtos obtidos. Obviamente, numa etapa posterior será possível a obtenção de produtos de Química Fina, de maior valor agregado, a partir dos produtos atuais e de desenvolvimento de tecnologia específica.

Torna-se pois necessário desenvolver métodos de análise da concentração de diversos compostos orgânicos presentes no alcatrão e seus derivados. Com isso os parâmetros de processo poderão ser correlacionados com as diversas concentrações.

Na literatura consultada, as técnicas predominantes foram as cromatografia líquida e gasosa (1-8). Foram citadas também outras técnicas, tais como: espectrofotometria de infravermelho (9), condutimetria (10) e colorimetrias(11-12).

O Centro de Pesquisas da CSN, após analisar detalhadamente as diversas alternativas analíticas, optou pela técnica da cromatografia de fase gasosa.

2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

A análise do alcatrão e seus derivados apresenta diversos problemas, tais como:

- grande número de compostos homólogos;
- várias substâncias orgânicas com pontos de ebulição muito próximos;
- baixa solubilidade da amostra nos solventes comumente empregados.

A técnica empregada obviamente deverá conviver com as limitações apresentadas. No Centro de Pesquisas da CSN se preferiu a cromatografia gasosa, devido às seguintes vantagens sobre outras técnicas analíticas:

- análise quantitativa de maior número de compostos encontrados no alcatrão e seus subprodutos;
- maior velocidade de análise;
- baixo investimento para as condições da CSN;
- experiência anterior dos analistas;
- possibilidade de separação de compostos homólogos e isômeros.

Tais potencialidades se tornaram mais reais com a introdução de colunas capilares. Essas colunas aumentaram o número de pratos teóricos de 2.000 a 4.000 (colunas empacotadas) para até 200.000 nas capilares.

Em amostras com poucos compostos é fácil a identificação e padronização. Com o aumento do número de compostos, ou seja, maior número de picos, a sua identificação se torna mais problemática, assim como a padronização, pois os picos têm tempos de retenção muito próximos. Esse ponto nos parece muito importante, e que deve ser atentamente observado, principalmente quando se usa microprocessadores.

Mesmo com uma janela de tempo pequena, há a possibilidade de integração de dois picos para um mesmo composto. Ressalte-se também a necessidade de um forno que tenha uma estabilidade térmica ótima, caso contrário haverá flutuações na temperatura do mesmo e consequente mudança no tempo de retenção, prejudicando ainda mais a identificação.

Esses problemas podem ser minimizados por uma escolha criteriosa das condições do aparelho, das colunas a serem usadas e também do tratamento das amostras antes de sua injeção no cromatógrafo.

Tais condições operacionais foram otimizadas em cromatógrafo CG-3537 capilar através de exaustivo e criterioso esforço técnico do Centro de Pesquisas da CSN. Essas condições já foram anteriormente publicadas (13-14), razão pela qual foram omitidos aqui os detalhes operacionais.

3. APLICAÇÕES PRÁTICAS DAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Visando a atender aos objetivos já listados, foram definidos cerca de 14 compostos orgânicos, a serem analisados, quer no alcatrão,

quer nos seus derivados. A Tabela I apresenta esses compostos.

Os resultados das análises se constituíram num estudo básico de caracterização que será útil para os órgãos de comercialização e operação da CSN. Ele será usado tanto para avaliação do processo atual de destilação do alcatrão, quanto no estudo de instalações adicionais que objetivem produzir carboquímicos com maior pureza.

O estudo de caracterização efetuado foi direcionado para os compostos presentes no alcatrão e nos seus derivados que apresentem interesse comercial, sendo portanto seus componentes principais. São eles:

- Naftaleno - principal componente do óleo naftalênico que é empregado, na sua maior parte, na fabricação do anidrido ftálico, o qual é usado para confecção de resinas e plastificantes. Usado ainda na fabricação de repelentes de insetos, indústria farmacêutica, e intermediário de corantes e explosivos.
- Fenol e Cresóis - Presentes no óleo desinfetante, são usados na fabricação de resinas sintéticas (fenol - formaldeído solúveis em óleo), desinfetantes, inibidores de corrosão, preservativos de madeira, herbicidas, antissépticos, fungicidas, produtos farmacêuticos.
- Indeno/Cumarona - Também presentes no óleo desinfetante e são usados na fabricação de resinas indeno-cumarona.
- Antraceno/Fenantreno/Carbazol - Principais componentes do óleo antrafênico, usados na fabricação de antraquinona, índigo, resinas e na fabricação do negro de fumo.

Diversos cromatogramas são apresentados, visando a indicar os picos característicos das substâncias orgânicas analisadas. O cromatograma 1 apresenta os picos característicos do naftaleno, 2 metil naftaleno, 1 metil naftaleno, fenantreno, antraceno e carbazol.

O cromatograma 2 apresenta os picos para cumeno, cumarona, meta cresol e para cresol. O indeno e o orto cresol são apresentados no cromatograma 3, enquanto o fenol é indicado no cromatograma 4.

Todos os cromatogramas apresentados foram obtidos a partir de padrões sintéticos.

Deve-se ressaltar que o presente estudo não se encerra com essa ca-

racterização das principais substâncias. Ao contrário, pesquisas de mercado e contatos com os clientes de produtos carboquímicos podem indicar a conveniência e/ou necessidade de outras substâncias eventualmente de interesse comercial.

A determinação das substâncias presentes nos carboquímicos é uma ferramenta que permite a avaliação do processo de destilação de alcatrão.

O primeiro passo, já iniciado com a cooperação do CENPES da Petrobrás, é o de um estudo fundamental na área de destilação do alcatrão e derivados, a partir da composição dos vários produtos e de outras características físico-químicas, tais como ponto de ebulição, densidade, ponto de fusão, ... Esse estudo possibilitará aprimoramento tecnológico na operação unitária de destilação que trará como benefícios carboquímicos de maior garantia de qualidade. Além disso à CSN se capacitará a ofertar ao mercado produtos hoje não disponíveis.

Finalmente, os esforços serão destinados a produtos de Química Fina obtidos a partir dos carboquímicos, os quais possibilitarão a comercialização de produtos de maior valor agregado, com reflexos positivos para a economia brasileira.

Dentro dessa linha de raciocínio será de interesse também dos clientes da CSN, que já possuem bom conhecimento das propriedades físicas desses produtos, tomar ciência da concentração dos compostos mais importantes encontrados no alcatrão e seus derivados, de modo a se engajarem no esforço visando à química fina.

Cabe finalmente lembrar que a técnica apresentada tem sido também utilizada em atividades relacionadas ao meio ambiente. Utiliza-se a análise de fenol e naftaleno em águas como indicador de possível poluição por derivados de alcatrão.

4. CONCLUSÕES

1. Foi alcançado o objetivo de se desenvolver métodos de análise de diversas substâncias orgânicas no alcatrão e seus derivados. As substâncias consideradas de maior relevância foram naftaleno, fenol, cresóis, indeno, cumarona, antraceno, fenantreno e carbazol.

2. A técnica de cromatografia gasosa se mostrou adequada para os propósitos analíticos pretendidos.

3. Os estudos continuam, visando-se a aumentar o número de compostos identificados e quantificados, com um menor número de colunas cromatográficas.

4. As técnicas analíticas desenvolvidas possibilitaram à CSN os meios para desenvolvimento tecnológico na área. Encontra-se em andamento estudo dos fundamentos básicos do processo de destilação de alcatrão, em convênio com o CENPES da Petrobrás, que capacitará a CSN a oferecer novos produtos ao mercado.

5. A técnica de análise de produtos aromáticos via cromatografia de fase gasosa tem sido útil à CSN na caracterização de fontes poluidoras, constituindo-se em importante ferramenta de defesa do meio ambiente.

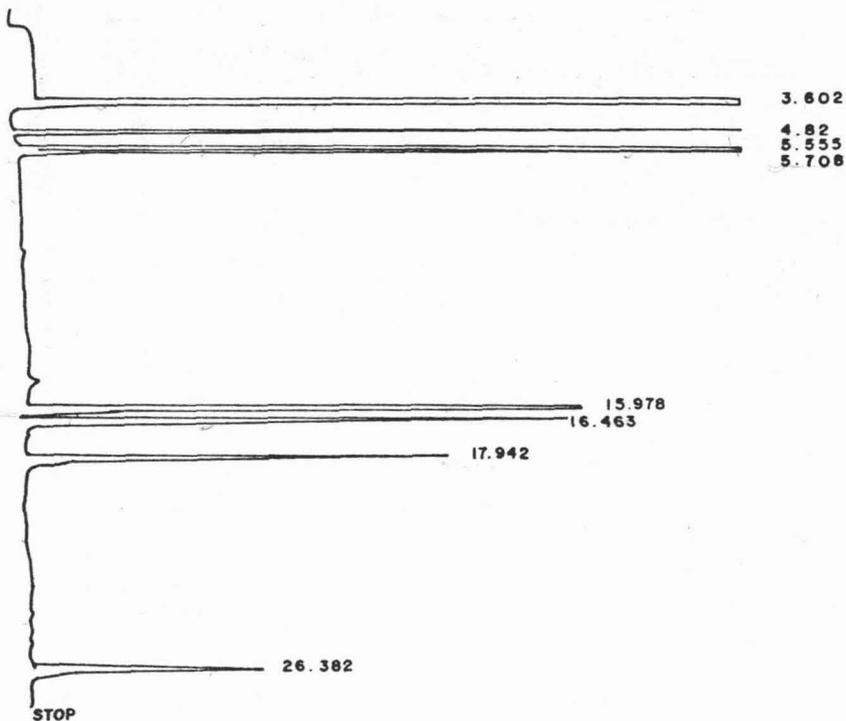
5. BIBLIOGRAFIA

- 1 - F.J. PINCHIN, E. PRITCHARD. Gas Liquid Chromatography of an Anthracene Oil. Chemistry and Industry. Outubro 1962. pg. 1753-4.
- 2 - J.R. WILMSHURST. Gas Chromatography of Polynuclear Arenes. Journal of Chromatography. 12 (1965). P. 50-59.
- 3 - J. FRYCKA. Evaluation of Separation of Phenanthrene, Anthracene and Carbazole in Pure Tar Products by Gas Chromatography. Journal of Chromatography, 65 (1972), P. 341-344.
- 4 - L.I. MARTICH, Zh. K. LENKEVICH. Qualitative and Quantitative Analysis of the Wash Oil Fraction by Capillary Chromatography. Coke and Chemistry, 1973 (7).
- 5 - K. TESARIK, S. GHYCZY. Separation of Pyridine Bases of Coal Tar Light Oil by Means of Capillary Gas Chromatography. Journal of Chromatography. 91 (1974), P. 723-731
- 6 - L.A. KOGAN, BUTINA, I.V. Accuracy of the Chromatography Analysis of Coke Oven By-Products. Coke and Chemistry, 6, 1975.
- 7 - The British Carbonization Research Association. The Analysis of Coal Carbonization By-Products by Gas Chromatography, Junho 1975.
- 8 - The British Carbonization Research Association. The Application of Selective Chromatographic and Spectrofluorimetric Techniques in the Separation, Characterization and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coke Oven Pitch. Dezembro 1980.
- 9 - LISI Jr., R.A.. Análise de Antraceno, Fenantreno e Carbazol no Antraceno Bruto por Espectrofotometria no Infravermelho. II Sim-
pósio da COEMA/ABM, Março 1980.

- 10 - KUDRYASHOVA, R.I., KUZNETSOVA, T.L., SULOINA, N.Ya., Determining Phenols and Bases in Coal Tar Fractions by Conductimetric Titration. *Coke and Chemistry*, 1974, nº 5, P. 41-42.
- 11 - MEDVEDEV, V.A., STUPA, L.R., VASYUTIN, L.F.. Photocolorimetric Determination of 1,4 Naphtoquinone with Indene in Benzene. *Coke and Chemistry* 1973 (1), P. 39-41.
- 12 - BELYANTSEVA, L.A. et al. Direct Determination of Phenols in Coal Tar. *Coke and Chemistry USSR*. nº 9, 1987, P: 72-76
- 13 - GUERRA Fo., D., MACHADO, A.C. Relatório Sobre Estudo de Caracterização do Alcatrão e seus Derivados - Utilização das Análises Químicas para Carboquímicos. Relatório Interno SGPD-038/86
- 14 - GUERRA Fo., D. Utilização de Análises Cromatográficas dos Óleos Derivados do Alcatrão Visando o Controle dos Processos de Destilação. Relatório Interno SGPD-061/86.

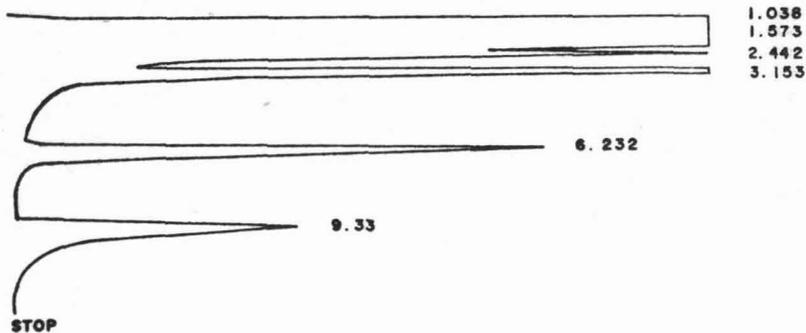
TABELA I - Compostos Orgânicos a Serem Analisados

NOME	FÓRMULA	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	PESO MOLECULAR
Fenol	$C_6H_5 OH$	181,8	94,11
Indeno	$C_{10}H_8$	181	116,16
Orto Cresol	$CH_3.C_6H_4 OH$	191,0	108,14
Meta Cresol	$CH_3.C_6H_4 OH$	202,7	108,14
Para Cresol	$CH_3.C_6H_4 OH$	201,9	108,14
Cumeno	$C_6H_5 . CH (CH_3)_2$	152,4	120,20
Coumarona	$C_6H_4 . CH:CH.O$	173	118,14
Naftaleno	$C_{10}H_8$	218	128,18
2 Metil - Naftaleno	$C_{10}H_7 . CH_3$	241,1	142,20
1 Metil Naftaleno	$C_{10}H_7 . CH_3$	244,8	142,20
Fenantreno	$(C_6H_4CH)_2$	340	178,24
Antraceno	$(C_6H_4CH)_2$	399,9	178,24
Carbazol	$C_{12}H_8.NH.C_6H_4$	354,8	167,21
9 - Metil Antraceno	$C_{15}H_{12}$	-	192,26



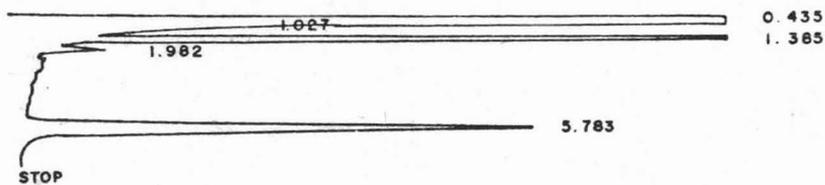
PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.548	7849				
2	3.602	5204570	VE			
3	4.82	6573		1	10.927	NAFTAL
4	5.555	6397		2	10.8635	2.MNAF
5	5.708	6706	V	3	10.0617	1.MNAF
6	15.978	6554		4	10.1521	FENANT
7	16.463	6050		5	10.1214	ANTRAC
8	17.942	5486		6	10.1968	CARBAZ
9	26.382	4401				
	TOTAL	5254763			60.6981	

CROMATOGRAMA I



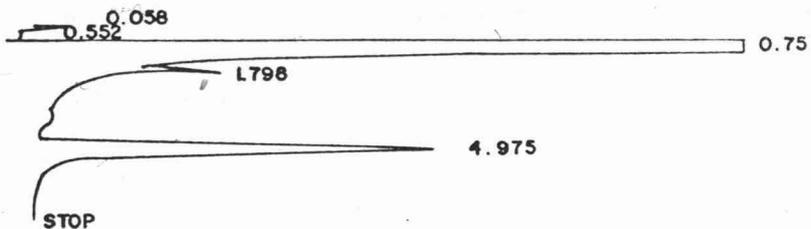
PKNO	TIME		MK	IDNO		
1	1.038	75475				
2	1.573	3124965	SV			
3	2.442	4105	T			
4	3.153	20694	T	1	9.9976	CUMENO
5	6.232	17964		2	9.981	COUMA
6	9.33	16840		3	9.9926	M+PCR
	TOTAL	3260042			29.9712	

CROMATOGRAMA II



PKNO	TIME		MK	INDO	CONC.	NAME
1	0.03	29				
2	0.365	51115				
3	0.435	1656135	SV			
4	1.027	310	T			
5	1.385	21395	T	1	9.9345	INDENÖ
6	1.982	580	T			
7	5.783	18923		2	9.8914	O.CRES.
	TOTAL	1747581			19.8259	

CROMATOGRAMA III



PKNO	TIME		MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.058	417				
2	0.552	31				
3	0.75	6060928	SVE			
4	1.798	984	T			
5	4.975	14600		1	8.3606	FENOL
		6076959			8.3606	

CROMATOGRAMA IV