

## USO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GC×GC) NA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL: APLICAÇÃO AO BIODIESEL DE SEBO BOVINO

**Maria Silvana A. Moraes, Claudia A. Zini e Carolina B. Gomes**

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-960 Porto Alegre - RS, Brasil

**Janaína H. Bortoluzzi**

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Cidade Universitária, 57072-970 Maceió – AL, Brasil

**Carin von Mühlen**

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidades Feevale, Av. Dr. Maurício Cardoso, 510, 93510-250 Novo Hamburgo – RS, Brasil

**Elina B. Caramão\***

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-960 Porto Alegre – RS / Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente, RS, Brasil

Recebido em 20/10/10; aceito em 31/1/11; publicado na web em 15/4/11

APPLICATION OF COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY (GC×GC) IN THE CHARACTERIZATION OF BIODIESEL/DIESEL BLENDS: APPLICATION TO BEEF TALLOW BIODIESEL. The growth of biodiesel market and the implementation of regulations related to biodiesel production and biodiesel/diesel blending has encouraged the development of appropriate analytical methods to control the composition of this type of mixture. In this study, an evaluation of the potential of GC×GC for the characterization of samples of beef tallow biodiesel and the composition of blends of biodiesel/diesel is presented. The methodology was applied to beef tallow biodiesel and its mixtures with petrodiesel, ranging from B2 to B50. Results allowed not only the identification and quantification of the biodiesel esters, but also the biodiesel percentage in biodiesel/diesel blends.

Keywords: biodiesel/diesel blends; GC×GC; FAME.

### INTRODUÇÃO

Os recursos energéticos renováveis, em suas mais diversas formas, têm sido bastante estudados e são considerados componentes importantes na busca de uma economia energética sustentável.<sup>1-4</sup> Dentre estes novos combustíveis, o biodiesel desponta como uma das melhores alternativas ao petrodiesel.<sup>5-9</sup> O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ambos puros ou residuais, através da reação de transesterificação ou esterificação catalítica com álcool de baixa massa molecular.<sup>10-14</sup> O biodiesel não apresenta em sua composição compostos como enxofre, hidrocarbonetos aromáticos, metais ou resíduos de óleo bruto, porém apresenta propriedades que podem melhorar o perfil de emissões de poluentes.<sup>15,16</sup> Além disso, este biocombustível pode ser usado em motores a diesel convencionais sem necessitar de modificações significativas.<sup>11,12</sup>

A composição do diesel e de misturas diesel/biodiesel influencia diretamente algumas propriedades como densidade, viscosidade e volatilidade, principalmente quando se trabalha em temperaturas baixas.<sup>11</sup>

Por norma da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis), o biodiesel deve ser usado em misturas com o diesel petroquímico (BX), sendo atualmente usada a mistura B5, ou seja, 5% de biodiesel em 95% de diesel. Entretanto, para uso próprio, e baseado em testes já descritos na literatura, podem ser usados teores maiores de biodiesel, sem danos representativos ao motor e sem perda de eficiência.<sup>10,11</sup>

A Norma ABNT NBR15568 estabelece um método para a determinação do percentual de biodiesel na mistura com diesel usando espectroscopia na região do infravermelho (IR) nas faixas de concentração entre 0,5 e 30%. Entretanto, para a melhor fiscalização destas misturas é necessário um método rápido que permita a total caracterização do biodiesel (identificação e quantificação dos ésteres metílicos) e a quantificação deste na mistura com diesel, além de possibilitar a caracterização de outros adulterantes utilizados.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons permite a identificação dos ésteres na mistura biodiesel/diesel, porém sua quantificação na mistura fica prejudicada pela coeluição com os hidrocarbonetos do diesel. Já a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma técnica que permite a separação dos picos de acordo com dois critérios diferentes, quais sejam a massa molecular ou ponto de ebulição e a polaridade, permitindo a total separação de hidrocarbonetos e ésteres.<sup>17-22</sup> É indicada para análise de misturas complexas na qual duas separações independentes são aplicadas para cada amostra.<sup>2,12,15</sup> A amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação em uma coluna da segunda dimensão, que é mais curta e com mecanismo de separação diferente (ortogonal) da primeira. A separação na segunda coluna é bastante rápida (3-10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas.<sup>23-26</sup>

O modulador, que pode ser considerado uma das partes principais da GC×GC, é posicionado entre as duas colunas.<sup>23,26</sup> É responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC.<sup>26</sup>

\*e-mail: elina@ufrgs.br

A técnica 2D proporciona algumas vantagens em relação à 1D. Entre elas se destaca um aumento da capacidade dos picos, o que gera uma melhor separação, não apenas entre analitos, mas também entre os mesmos e a matriz de origem. Além disso, a técnica GC×GC, quando comparada à cromatografia gasosa convencional, também proporciona um aumento na sensibilidade e a geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos desconhecidos.<sup>27</sup>

A técnica GC×GC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. Entre eles estão o FID (detector de ionização de chama) e o TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo). O segundo tipo é particularmente eficiente para o GC×GC, uma vez que permite a obtenção de cerca de 500 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna. A utilização da combinação GC×GC/TOFMS tem se mostrado eficiente em análises petroquímicas nos últimos tempos,<sup>28-31</sup> e pode permitir, além da identificação de ésteres do biodiesel e hidrocarbonetos do diesel, a identificação de adulterantes novos que sejam empregados nas misturas e que ainda não tenham sido detectados.

O objetivo deste estudo foi caracterizar uma amostra de biodiesel de sebo bovino e a mistura da mesma com diesel usando GC×GC/TOFMS e desenvolver um método para determinação quantitativa do teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel utilizando como ferramenta a técnica de GC×GC-FID.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais, amostras e padrões

O biodiesel de sebo bovino foi produzido em um reator de vidro (FGG Equipamentos e Vidraria Ltda, São Paulo, SP, Brasil) através da catálise alcalina com KOH e metanol.<sup>10,11,32</sup> As amostras de diesel foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Combustíveis do Instituto de Química da UFRGS (LABCOM) e foram obtidas numa faixa de destilação entre 137,6 e 400,1 °C.

Usou-se KOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> grau industrial, com 85% de pureza (Quimicamar, Porto Alegre, RS, Brasil). O metanol usado também foi grau industrial, com pureza de 88% (Prosint, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e o diclorometano foi grau p.a. (99,5% de pureza, Pró-Análise, Porto Alegre, RS, Brasil).

Uma mistura padrão contendo dez ésteres metílicos de ácidos graxos (C12:0, C14:0, C15:0, C16:1, C16:0, C17:0, C18:3, C18:2, C18:1, C18:0) em diclorometano foi adquirida da Supelco (Bellefonte, Estados Unidos). Os ésteres foram designados como Cy:z, onde y indica o número de carbonos e z o número de ligações duplas. Dodecanoato de metila foi usado como padrão interno.

Sete misturas diesel/biodiesel foram preparadas (a 60 °C e sob agitação) a partir do biodiesel produzido e do petrodiesel, usando diferentes concentrações de biodiesel (% vol/vol): B2, B5, B10, B20, B30, B40 e B50. Estas misturas foram designadas por BX, onde X é a porcentagem de biodiesel (expressa em vol/vol %) na mistura.

### Condições cromatográficas

A otimização das condições cromatográficas foi realizada com três amostras: B0 (diesel petroquímico puro), B100 (biodiesel puro) e B50. Após a otimização, as condições foram aplicadas às demais misturas.

Foram avaliados dois conjuntos de colunas (um convencional e outro inverso) e avaliados os parâmetros: período de modulação, diferença de temperatura entre a primeira e a segunda dimensão e comprimento da coluna na segunda dimensão.

### GC-FID e GC×GC-FID

O sistema GC×GC (Leco, St. Joseph, MI, USA) usado consiste em um GC Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), equipado com um forno secundário e com um detector por ionização de chama (FID). A separação foi realizada sob um fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup> de gás hidrogênio (ultrapuro, 99,99%, Linde Gases, Canoas, RS, Brasil). Todas as amostras foram introduzidas no sistema GC×GC por um amostrador automático Combi-Pal (North Carolina, EUA) usando o modo *split* com uma razão de *split* de 1:20. O injetor foi mantido a 300 °C. Os dois conjuntos de colunas usados foram: convencional (DB-5 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm e DB-17ms 1,2 m x 0,18 mm x 0,18 µm) e inverso (HP-50 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm e DB-1ms 1,9 m x 0,1 mm x 0,1 µm). Usou-se um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, refrigerado com nitrogênio líquido, com um período de modulação de 5 s com jatos quentes e frios de 0,4 e 2,1 s, respectivamente. Outros períodos de modulação foram testados, mas o de 5 s foi o que apresentou os melhores resultados. As condições de temperatura para o conjunto convencional foram: temperatura inicial de 40 °C, com aquecimento até 280 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 7 min e mantendo a segunda coluna sempre 40 °C acima da primeira. Para o conjunto inverso, as condições foram as mesmas exceto para a segunda coluna que foi mantida apenas 5 °C acima da primeira. A temperatura do detector foi de 320 °C. Também foi usado outro conjunto de colunas incluindo uma coluna DBWAX na primeira dimensão, de acordo com a ref. 21, mas os resultados não foram satisfatórios.

A análise monodimensional (GC-FID), para efeitos de comparação, foi feita no mesmo equipamento e mesmas condições apenas retirando a segunda coluna e mantendo desligado o modulador. Esta análise foi feita apenas com a coluna DB5.

### GC×GC/TOFMS

As análises foram realizadas em um sistema GC×GC/TOFMS Leco Pegasus IV (St. Joseph, EUA), com um cromatógrafo Agilent 6890N. A ionização foi por impacto de elétrons com 70 eV, voltagem do detector de -1400 V, frequência de aquisição de 100 Hz e faixa de massas de 35 a 450 Daltons. O gás de arraste usado foi hélio (ultrapuro, 99,999%, Linde Gases, Canoas, RS, Brasil). Na linha de transferência foi usado um tubo desativado (0,330 m x 0,100 mm) (Agilent Technologies, Bellefonte, PA, EUA). Modulador, injetor, razão de divisão de fluxo e demais condições de operação foram idênticas ao sistema GC×GC-FID.

### Processamento dos dados

Depois da aquisição dos dados, estes foram processados usando o software ChromaTOF, que permite a procura automática de picos (pesquisa sem que seja necessário escolher pico a pico, como é comum nos sistemas GC/MS monodimensionais, sendo que a varredura dos picos é realizada automaticamente), deconvolução espectral e pesquisa em uma biblioteca completa de espectros de massas (NISTMS library) para identificar os analitos na amostra analisada.

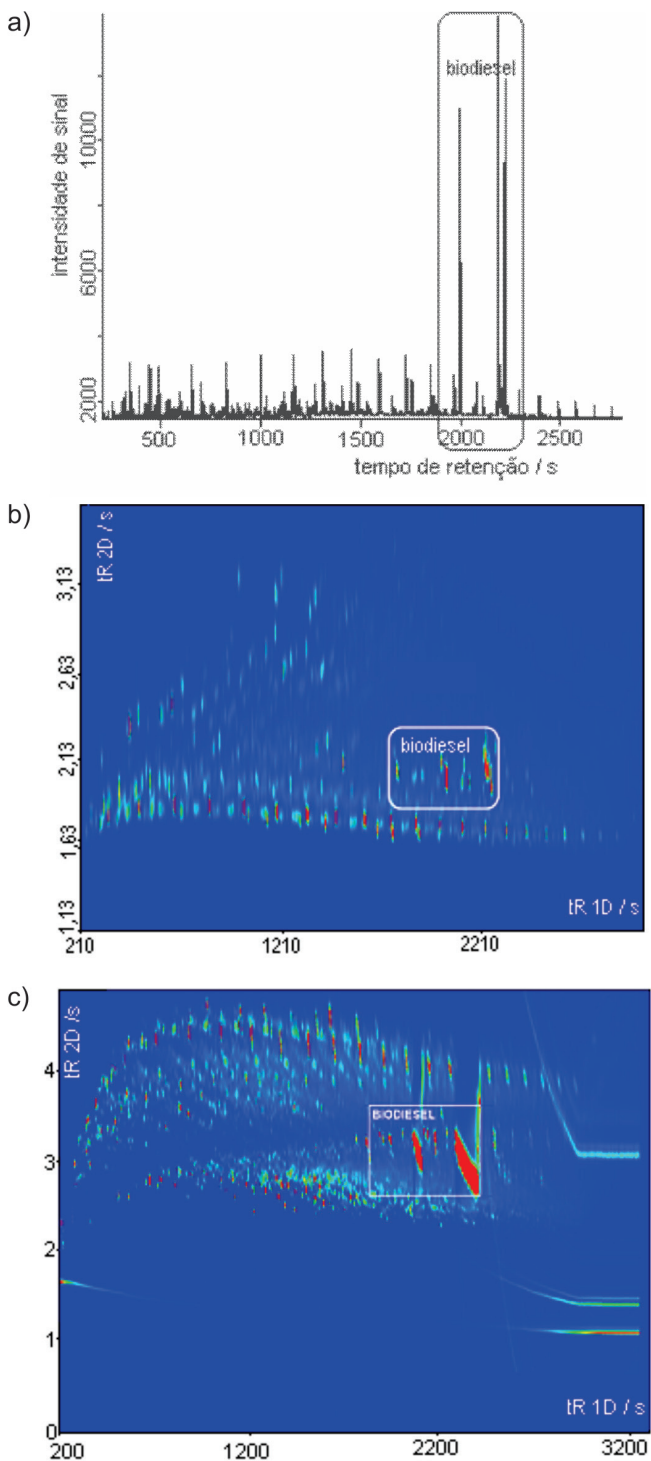
## RESULTADOS

### Desenvolvimento cromatográfico

O cromatograma monodimensional (GC-FID) de uma mistura B20 está apresentado na Figura 1a. A coeluição entre hidrocarbonetos e ésteres é visível, indicando a dificuldade ou até impossibilidade de quantificação dos componentes desta amostra. A Figura 1b mostra a

separação da mesma amostra no sistema GC×GC-FID, usando um conjunto convencional de colunas. As partes destacadas nas Figuras 1a e b identificam a região de eluição dos ésteres metílicos do biodiesel. Percebe-se a clara separação dos ésteres da matriz hidrocarbônica. A Figura 1c apresenta a mesma amostra analisada usando o conjunto inverso de colunas.

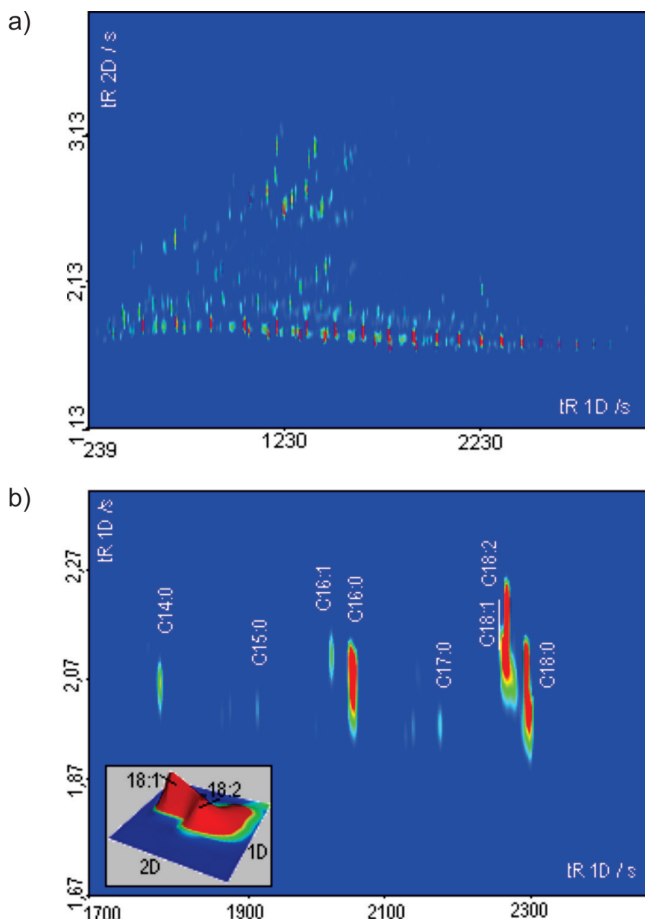
Observa-se que a separação obtida, no conjunto convencional, para ésteres metílicos e hidrocarbonetos é superior àquela resultante do uso



**Figura 1.** Comparação entre o cromatograma monodimensional (GC-FID) (a), o diagrama bidimensional (GC×GC-FID) (b) usando o conjunto convencional de colunas e o diagrama bidimensional (GC×GC-FID) (c) usando o conjunto inverso de colunas, para a amostra B20.

do conjunto inverso de colunas. Portanto, optou-se pela utilização do conjunto convencional de colunas para a realização deste trabalho.

A Figura 2a apresenta o diagrama de cores bidimensional no sistema GC×GC-TOFMS do diesel puro (B0) e a Figura 2b do biodiesel puro (B100), com o conjunto convencional de colunas. Estes diagramas de cores foram usados para a identificação e localização dos ésteres no espaço bidimensional de separação. Na Figura 2b têm-se a identificação dos ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel de sebo bovino.



**Figura 2.** Diagrama de cores (GC×GC/TOFMS) para a amostra de diesel puro (a) e biodiesel puro (b), usando o conjunto convencional de colunas. Detalhe com a expansão da região onde eluem os ésteres C18:1 e C18:2

Embora não tenha sido possível separar completamente os picos dos ésteres C18:1 e C18:2 com este conjunto de colunas, estes picos puderam ser separados por deconvolução espectral no sistema GC×GC/TOFMS usando o software ChromaTOF, conforme ilustrado no detalhe ampliado da Figura 2b. Por outro lado, não é necessária a determinação da área individual para medir a quantidade de biodiesel na mistura, pois se trabalha com a área total dos ésteres. Isto significa que a informação obtida no sistema GC×GC-FID é suficiente para a quantificação, não sendo necessário o emprego do sistema TOFMS, que foi usado apenas para confirmação da identidade dos grupos de compostos presentes nas amostras. Desta forma, a grande vantagem do uso do sistema GC×GC/TOFMS, que é o alto custo da análise, fica bastante reduzida.

#### Concentração de biodiesel em misturas biodiesel/diesel (BX)

Os ésteres metílicos identificados na amostra de biodiesel (Figura 2) foram quantificados através da GC×GC-FID na amostra de biodie-

**Tabela 1.** Composição química e pureza total do biodiesel de sebo bovino

Ésteres metílicos			Composição percentual*
Sigla	Fórmula	Nome do ácido	
C14:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH	Mirístico	2,74
C15:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -COOH	Pentadecanoico	0,95
C16:1	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Palmitoleico	1,93
C16:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Palmitico	26,73
C17:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH	Heptadecanoico	1,78
C18:2	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH=CH-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Linoleico	0,78
C18:1- <i>cis</i>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Oleico	30,72
C18:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Estearico	34,39
insaturados			34,48
saturados			65,52
Total de ésteres na mistura			98,25
Total de impurezas			1,75

(\*) a composição individual em ésteres foi normalizada para 100% do total de ésteres na amostra

sel puro (B100) e o resultado está apresentado na Tabela 1. De acordo com as normas da ANP, para ser classificado como biodiesel, a mistura de ésteres deve ter acima de 96% de ésteres, logo o biodiesel usado (98% de ésteres totais) está de acordo com a classificação brasileira. O biodiesel de sebo bovino apresentou predominância de ésteres saturados, sendo o estearato de metila o componente majoritário. É interessante destacar a presença de ésteres com número ímpar de carbonos (C15:0 e C17:0) que não são comuns em gorduras vegetais. A metodologia padrão de determinação do teor de ésteres em biodiesel (EN14103) usa o heptadecanoato de metila como padrão interno, visto que a maior parte das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel é óleo vegetal e que este não contém o C17:0. No caso de análise da pureza do biodiesel de sebo bovino, o uso deste padrão interno torna-se impraticável pela sua presença na amostra original, por esta razão, neste trabalho foi empregado o dodecanoato de metila após se constatar a sua ausência no biodiesel de sebo usado.

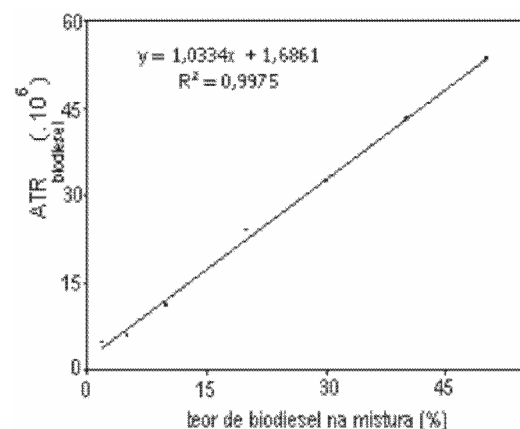
A determinação quantitativa do teor de biodiesel nas misturas BX pode ser calculada a partir da constatação de que a área total dos picos de ésteres metílicos, reconhecidos como pertencentes ao biodiesel nos cromatogramas obtidos por GC×GC-FID, é proporcional à concentração total do biodiesel na mistura. Para este cálculo e para verificar a linearidade da resposta na região de análise (de B2 a B50) foi construída a curva de calibração apresentada na Figura 3.

Percebe-se uma boa linearidade ( $R^2 = 0,9975$ ) na curva apresentada, o que indica uma ótima correlação entre a área relativa (área total dos ésteres em relação à área do padrão interno) e a percentagem de biodiesel nas misturas BX.

É também possível usar a área de um dos picos (preferencialmente o majoritário no biodiesel) para traçar esta curva. Neste caso, a curva resultante fica dependente do tipo de biodiesel usado, pois o composto majoritário pode sofrer variações na concentração, conforme o tipo de biodiesel usado. Traçando-se a curva para o estearato de metila obteve-se o mesmo valor de  $R^2$  com a seguinte equação:

$$y = 0,3482x + 0,568$$

Para a avaliação da eficiência do método foram preparadas 3 misturas com concentrações diferentes das usadas na construção da curva e os resultados foram: para uma mistura onde foram colocados 3,20% de biodiesel encontrou-se o valor de 3,17%; quando o valor



**Figura 3.** Curva de calibração para misturas BX com biodiesel de sebo bovino e diesel petroquímico.  $ATR_{biodiesel} (\times 10^6)$  = área total de biodiesel na mistura ( $\times 10^6$ )

de biodiesel adicionado foi 12,5% encontrou-se 12,43% e para 25%, encontrou-se 25,42%. O desvio padrão relativo para estas medidas foi de 1,5%. Desta forma, o método foi considerado adequado para este tipo de análise.

## CONCLUSÕES

O método desenvolvido apresentou boa linearidade e repetibilidade, podendo ser utilizado na análise tanto de misturas biodiesel/diesel como na determinação qualitativa e quantitativa da composição do biodiesel usado. A possibilidade de emprego de um sistema GC×GC-FID, ao invés do GC×GC/TOFMS, inclui as vantagens de uma técnica que constitui o estado da arte em cromatografia gasosa com maior capacidade de pico e resolução cromatográfica, sem que se tenha que arcar com os altos custos de uma análise por GC×GC/TOFMS. As suas elevadas sensibilidade e seletividade, resultado do uso de duas colunas e da focalização alcançada na modulação críogênica, permitem sua aplicação a combustíveis, sem qualquer outro procedimento de *clean-up* da amostra, o que é conveniente para o controle de qualidade de combustíveis e, conseqüentemente, para que se evitem as fraudes. Além disso, estes resultados abrem a perspectiva

de futura implementação deste método, extensivamente a biodiesel proveniente de outras matrizes, na medida em que o método proposto for avaliado para estes diferentes biocombustíveis.

## AGRADECIMENTOS

À FINEP pelo suporte técnico através do projeto FINEP 01.08.0442.00 e ao CNPq pelas bolsas de estudo envolvidas. Ao LABC/COM/UFRGS pela amostra de diesel usada nas misturas.

## REFERÊNCIAS

1. Ayhan, T.; Al Madani, H.; *Renew. Energy* **2010**, *35*, 506.
2. Scheffran, J.; BenDor, T.; *Int. J. Environ. Pollut.* **2009**, *39*, 4.
3. Ewing, M.; Msangi, S.; *Environ. Sci. Pol.* **2009**, *12*, 520.
4. Navarro, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. C.; Alvarez-Galvan, M. C.; del Valle, F.; Fierro, J. L. G.; *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 35.
5. Porte, A. F.; Schneider, R. D. D.; Kaercher, J. A.; Klamt, R. A.; Schmatz, W. L.; da Silva, W. L. T.; Severo, W. A.; *Fuel* **2010**, *89*, 3718.
6. Kaul, S.; Saxena, R. C.; Kumar, A.; Negi, M. S.; Bhatnagar, A. K.; Goyal, H. B.; Gupta, A. K.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 303.
7. Altıparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Güru, M.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 241.
8. Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Silva, F. C.; Bezerra, A. F.; Fernandes, J.; Souza, A. G.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 964.
9. Bozbas, K.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 542.
10. Moraes, M. S. A.; Krause, L. C.; da Cunha, M. E.; Faccini, C. S.; Menezes, E. W.; Veses, R. C.; Rodrigues, M. R. A.; Caramão, E. B.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1949.
11. da Cunha, M. E.; Krause, L. C.; Moraes, M. S. A.; Faccini, C. S.; Jacques, R. A.; Almeida, S. R.; Rodrigues, M. R. A.; Caramão, E. B.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 570.
12. Frondel, M.; Peters, J.; *Energy Pol.* **2007**, *35*, 1675.
13. Ryan, D.; Marriott, P.; *Adv. Chromatogr.* **2008**, *46*, 451.
14. Peng, C. Y.; Lan, C. H.; Dai, Y. T.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 2054.
15. Lebedevas, S.; Vaicekaskas, A.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2274.
16. Wyatt, V. T.; Hess, M. A.; Dunn, R. O.; Foglia, T. A.; Haas, M. J.; Marmer, W. N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 585.
17. Eschner, M. S.; Welthagen, W.; Groger, T. M.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Zimmermann, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *398*, 1435.
18. Peacock, E. E.; Arey, J. S.; DeMello, J. A.; McNichol, A. P.; Nelson, R. K.; Reddy, C. M.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1037.
19. Hejazi, L.; Ebrahimi, D.; Guilhaus, M.; Hibbert, D. B.; *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 1450.
20. Tiyapongpattana, W.; Wilairat, P.; Marriott, P. J.; *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2640.
21. Adam, F.; Bertoncini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiebaut, D.; Espinat, D.; Hennion, M. C.; *J. Chromatogr., A* **2008**, *1186*, 236.
22. Seeley, J. V.; Seeley, S. K.; Libby, E. K.; McCurry, J. D.; *J. Chromatogr. Sci.* **2007**, *45*, 650.
23. von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1909.
24. von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *J. Chromatogr., A* **2006**, *1105*, 309.
25. Wang, F. C. Y.; Robbins, W. K.; Di Sanzo, F. P.; McElroy, F. C.; *J. Chromatogr. Sci.* **2003**, *41*, 519.
26. von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 682.
27. Wang, Y. W.; Chen, Q. A.; Norwood, D. L.; McCaffrey, J.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2010**, *33*, 1082.
28. Striebich, R. C.; Contreras, J.; Balster, L. M.; West, Z.; Shafer, L. M.; Zabarnick, S.; *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5474.
29. Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T.; *J. Chromatogr., A* **2008**, *1186*, 67.
30. Vendeuvre, C.; Ruiz-Guerrero, R.; Bertoncini, F.; Duval, L.; Thiebaut, D.; *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 43.
31. von Mühlen, C.; Oliveira, E. C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 3572.
32. Yori, J. C.; D'Ippolito, S. A.; Pieck, C. L.; Vera, C. R.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 347.