

Lucas Panizzi Bregles, Maria Elisabete Machado, Edilson Benvenuti, Elina Bastos Caramão, Claudia Alcaraz Zini  
Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica, Instituto de Química

## INTRODUÇÃO

As principais formas de enxofre orgânico no petróleo estão ligadas a anéis aromáticos denominados heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (do inglês, *polycyclic aromatic sulfur heterocycles* - PASH), que consistem principalmente de benzotiofenos alquilados (BT) e dibenzotiofenos (DBT). Os problemas relacionados aos PASH são a corrosão em equipamentos de refinarias; potencial mutagênico/carcinogênico; liberação de dióxido de enxofre para a atmosfera, um dos principais responsáveis pela formação da chuva ácida. Do ponto de vista analítico, existe dificuldade para alcançar-se separação entre os isômeros dos PASH e também dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e os PASH. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma fase estacionária para fracionamento em coluna aberta de uma fração pesada de petróleo brasileiro, a fim de separar compostos sulfurados, identificando-os através de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS).

## MÉTODO

### PREPARO DA FASE

- Reação Sílica Gel + Mercaptopropil-trimetil-silano, formando a fase MPSG
- Adição de Cloreto de Paládio
- Formação da fase MPSGPdII quimicamente ligada

Parâmetros controlados: temperatura, tempo de agitação

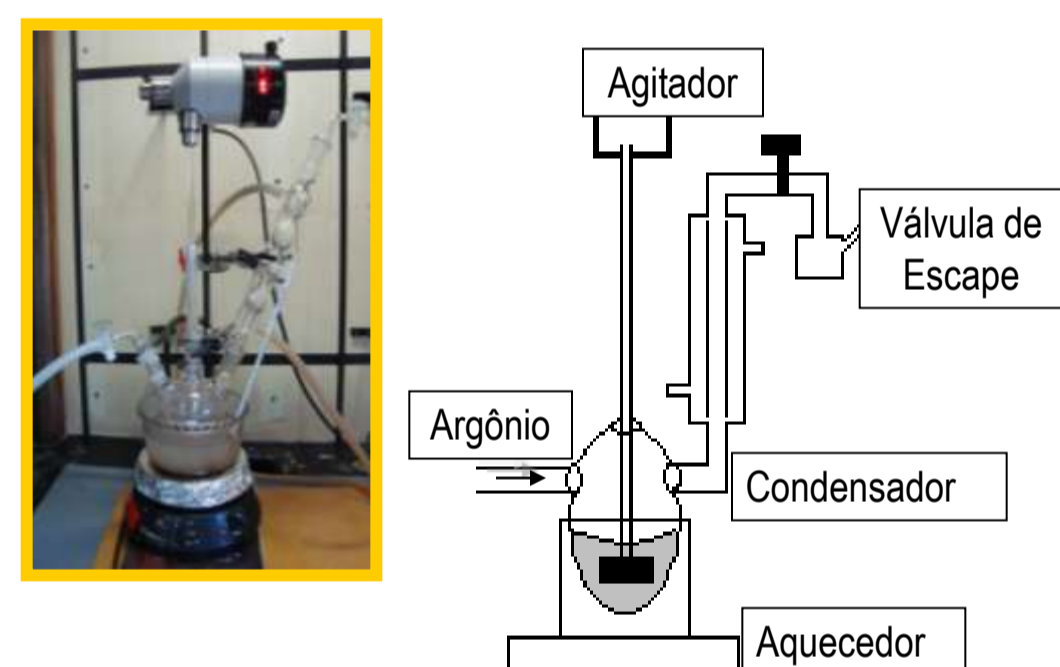


Figura 1: Síntese da fase MPSGPdII

### ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DA FASE

- **Infravermelho:** verificar ligação da sílica ao SH (Hidrocarboneto Sulfurado);
- **TGA:** verificar a temperatura máxima de aquecimento;
- **Análise por ICP:** verificar a concentração ideal de Cloreto de Paládio a ser adicionada a fase MPSG. Construção da curva isotérmica.

### AMOSTRA

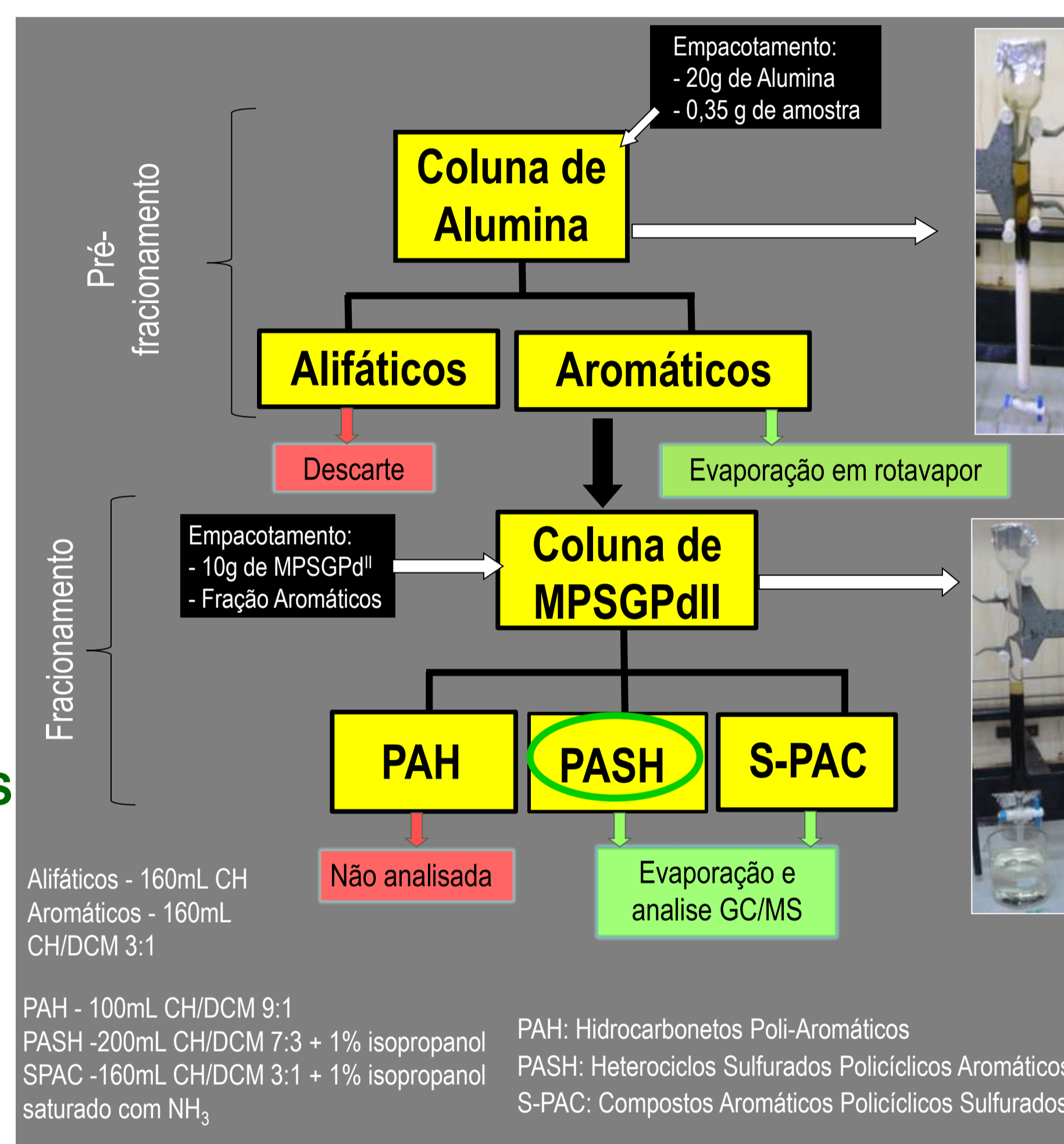
Fração pesada de petróleo (GOP)  
Ponto de Ebulição: 498°C - 551°C  
Teor do enxofre total: 1,03%

### ANÁLISE CROMATOGRÁFICA - GC/MS

Coluna: DB5-MS (30m x 0,25 mm 0.10µm)  
Injeção: no modo *splitless*  
T injetor: 280°C T detector: 280°C  
Programação de temperatura:

40°C (1min)  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  180°C  $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$  300°C (10min)

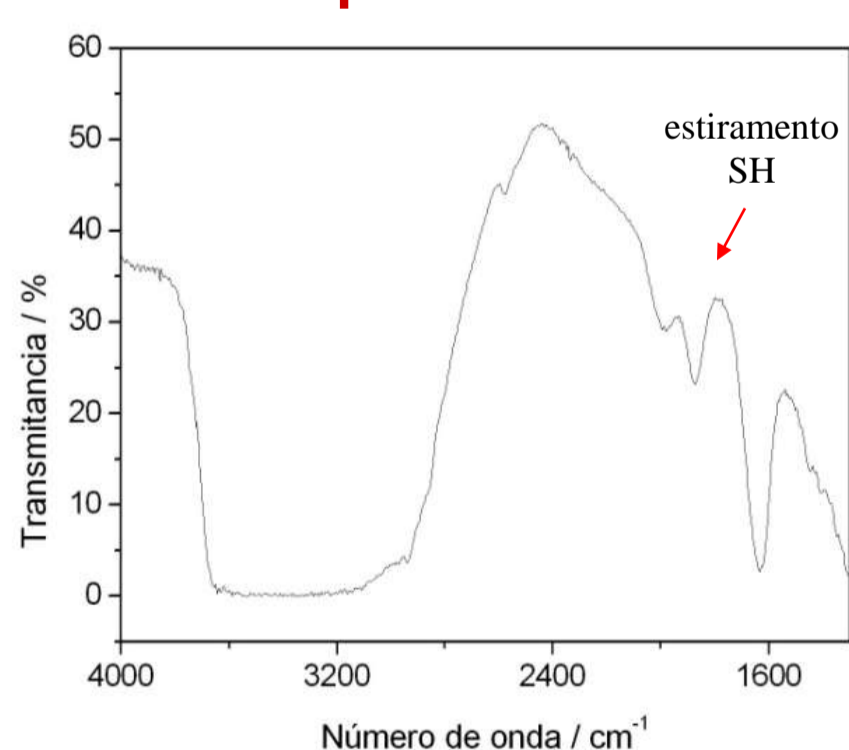
### FRACIONAMENTO DOS COMPOSTOS SULFURADOS



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

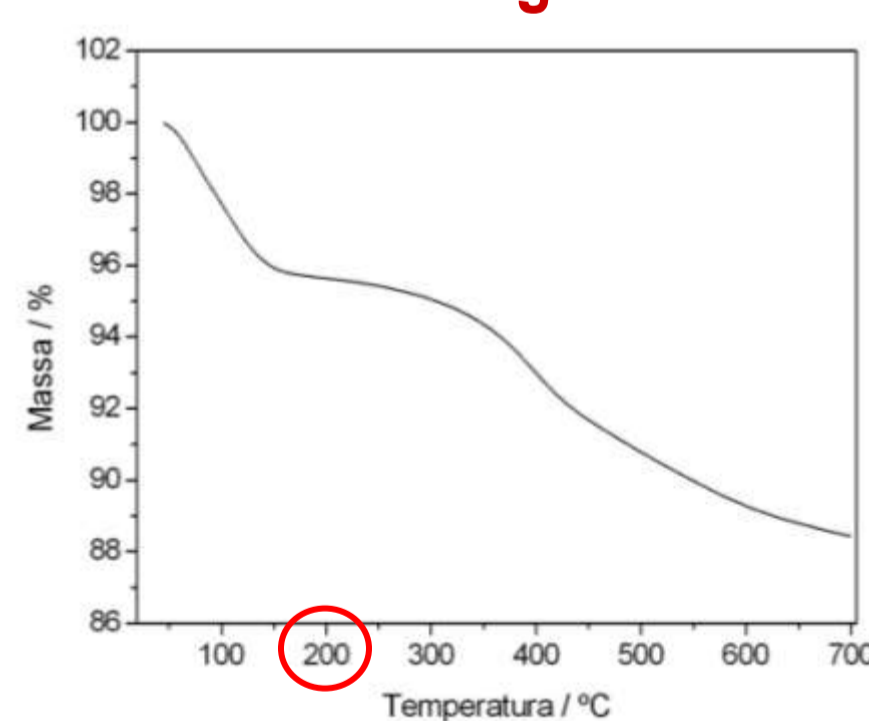
### ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DA FASE

#### Análise por Infravermelho



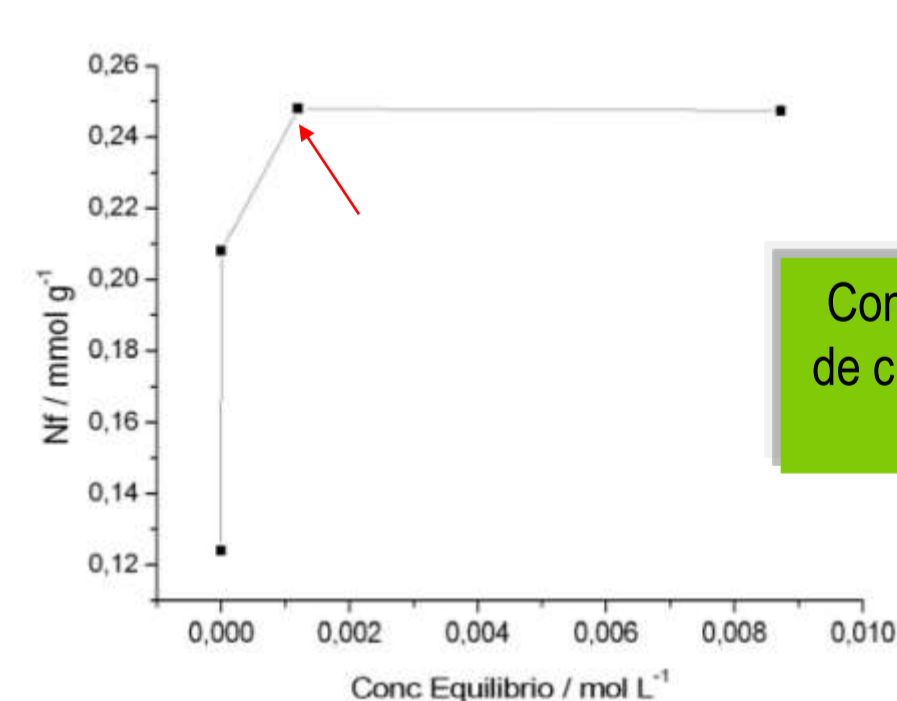
A ligação do grupo SH a sílica gel foi confirmada pela presença de estiramento característico.

#### Análise Termogravimétrica (TGA)



Temperatura máxima de aquecimento sem deformação do material foi de 200°C

#### Curva Isotérmica de Adsorção



Concentração ideal de cloreto de paládio obtida

### IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS POR GC/MS

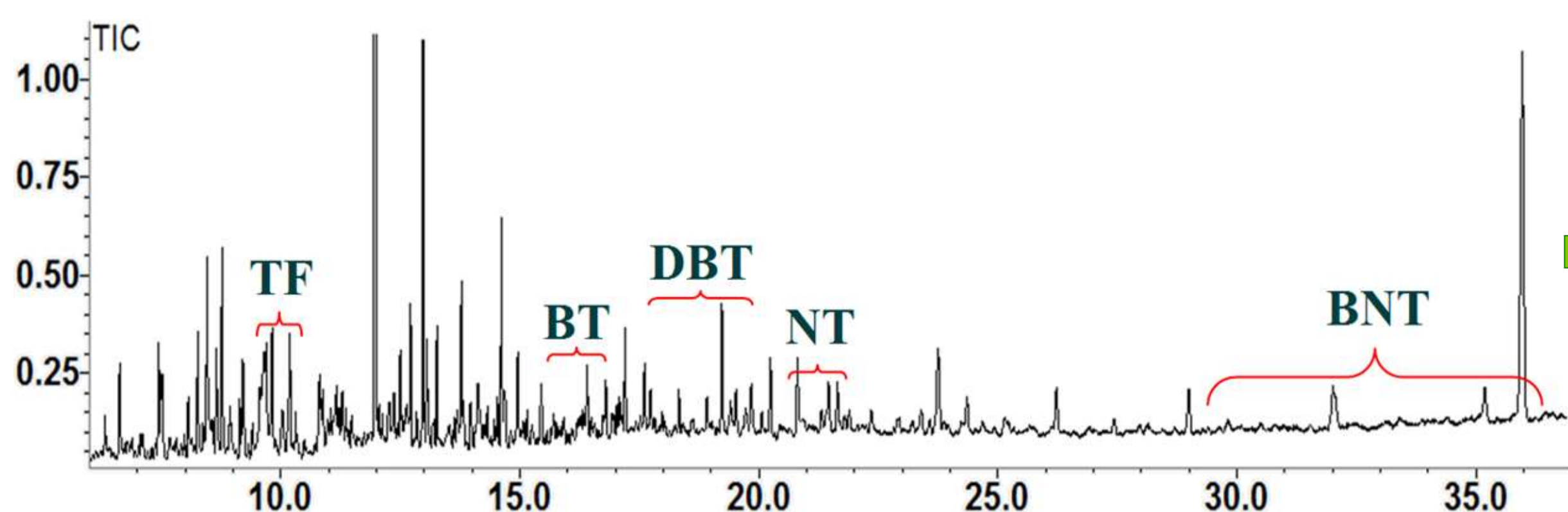
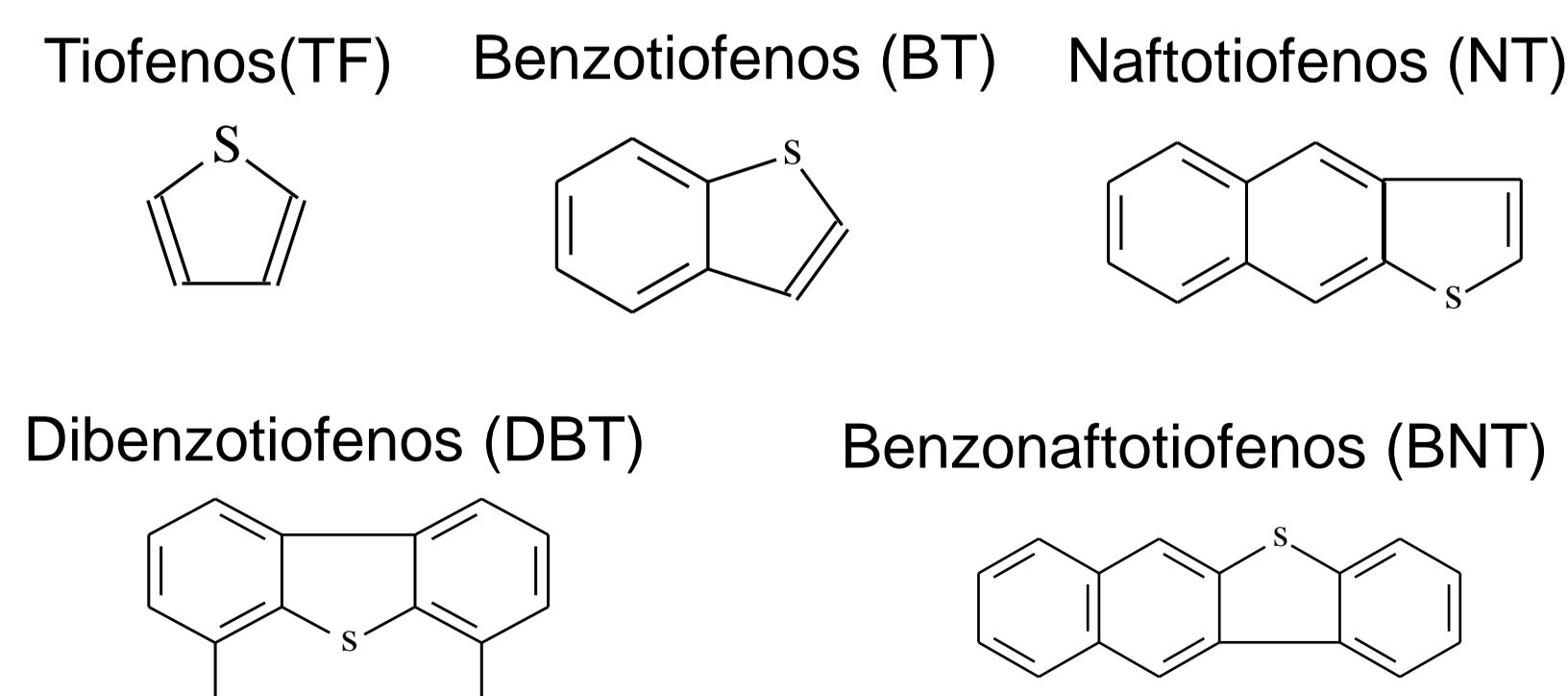


Figura 2. Cromatograma GC/MS para a fração PASH mostrando as classes de compostos sulfurados.

#### Classes de PASH identificadas:



## CONCLUSÕES

A fase estacionária desenvolvida e empregada neste trabalho apresentou bons resultados, pois foi possível separar 5 classes de compostos sulfurados e identificar tentativamente um total de 35 compostos.

#### AGRADECIMENTOS