

# DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISES DE COMPOSTOS SULFURADOS EM GAS NATURAL

Lícia Ranni Freitas Coelho<sup>1</sup>; Melise Ferreira de Aguiar<sup>2</sup> & Gerson Luiz Vieira Coelho<sup>3</sup>

1. Bolsista PIBIC, Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 2. Mestranda no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, IT/UFRRJ; 3. Professor do DEQ/IT/UFRRJ.

Palavras-chave: Amostragem; compostos sulfurados; detector FID.

## Introdução

A presença de compostos sulfurados no gás natural pode provocar corrosão, envenenamento de catalisadores, ou produzir odores desagradáveis (GRAS *et al.*, 2009).

Na análise quantitativa destes em cromatografia gasosa, o emprego de detectores específicos e colunas cromatográficas adequadas para compostos voláteis podem auxiliar, mas a identificação de compostos voláteis em matrizes complexas continua sendo um desafio (MACHADO, 2011).

Devido às dificuldades citadas, o objetivo desse trabalho foi avaliar diferentes técnicas de amostragem em um sistema cromatográfico que utiliza um detector de ionização de chama, a fim de obter uma metodologia eficiente e de baixo custo na identificação de compostos traços sulfurados e que será usado no monitoramento do processo de separação em desenvolvimento para purificação de gás natural.

## Metodologia

A identificação dos compostos de enxofre foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GSMS-QP 2010 SHIMADZU) equipado com uma coluna capilar SPB-1 60 m x 0.32mm x 5µm (SUPELCO). Foram recolhidos de uma *Sample Bag*, 500µL da amostra de gás natural e injetados no modo splitless. Com base em testes preliminares foi determinada a melhor condição cromatográfica para a identificação dos compostos de interesse. Sendo assim, a temperatura inicial do forno foi de 35°C por 5 minutos, em seguida a temperatura foi elevada a 65°C com uma rampa de aquecimento de 1°C/ min, na qual permaneceu por 1 minuto. Posteriormente, essa temperatura foi elevada a 160°C com uma taxa de aquecimento de 15°C/ min, permanecendo nessa temperatura final por 5 minutos. O injetor foi mantido a 150°C, a temperatura da fonte de íons foi de 150°C e da interface de transferência 180°C. A faixa de massas analisadas foi entre 10 a 150 m/z. A identificação dos compostos foi feita pela comparação das massas de cada substância com as massas da biblioteca utilizada (NIST 05). Foram considerados apenas os componentes que apresentaram similaridade superior a 90% em relação dos fragmentos da biblioteca utilizada.

Foram utilizados 3 diferentes métodos de amostragem para análise do gás natural no GC HP-5890: SPME, Injeção direta e *Sample bag*. As condições cromatográficas foram as mesmas descritas no método de identificação dos compostos, com a temperatura do detector de ionização de chamas (FID) mantido à 250°C.

A injeção direta foi realizada através de uma válvula de 6 vias conectada ao cromatógrafo. Já para injeção indireta foi utilizado uma *Sample bag* Tedlar de 1L para armazenamento da amostra, em seguida foram injetados 500µL no GC.

No método de amostragem por SPME, foi utilizada uma fibra de CAR/PDMS submetida à uma temperatura de 22°C e tempo de extração de 20min na *Sample Bag*, posteriormente introduzida no injetor do cromatógrafo e dessorvida à 150°C por 2min. A fibra foi condicionada à 250°C por 10min como apresentado por Nielsen e Jonsson (2002).

## Resultados e Discussão

As condições experimentais das análises no CG apresentaram bons resultados na detecção dos compostos, pois para os diferentes métodos de amostragem os sete compostos identificados no GC/MS resultaram em tempos de retenção próximos.

O recobrimento da fibra de SPME (Micro Extração em Fase Sólida) é escolhido em função do analito a ser determinado, e a natureza da mesma influencia fortemente a efetividade da técnica (KAWASE, 2013). A seletividade da fibra explica a maior percentagem área para alguns compostos sulfurados como o metiletilsulfeto e o tetrahidrotiofeno, observada na Figura 2(c). Já o terc-butilmercaptana não apresentou a mesma afinidade com a fibra.

As *samples bags* Tedlar possuem fácil manipulação e baixo preço, porém pode haver perdas através do septo, como observado durante o experimento, influenciando a quantificação e identificação dos compostos devido aos problemas de estocagem de uma mistura gasosa volátil. Um menor volume injetado no método de amostragem indireta acarretou uma menor relação percentagem área dos compostos sulfurados em comparação aos outros métodos. A reprodutibilidade da técnica é baixa.

## Conclusão

Foram realizados 3 diferentes métodos de amostragem: Sample bag, injeção direta e microextração em fase sólida (SPME) para a identificação dos compostos traços de Enxofre em uma matriz de gás natural. A técnica de SPME apresentou o melhor resultado na relação pico área, por se tratar de um método de pré-concentração de analitos, mostrando-se eficiente na detecção dos compostos sulfurados voláteis e de baixas concentrações em cromatografia gasosa.

Outros fatores como a utilização de uma coluna com maior espessura de filme, as baixas temperaturas de injeção e da coluna, e os maiores volumes injetados da amostra foram importantes para a melhor identificação dos compostos traços sulfurados a partir xxxxxxxx

## Referências Bibliográficas

- MACHADO, M. E. Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente. Tese de Doutorado UFRGS, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Porto Alegre - RS, 2011.
- NIELSEN, A. T.; JONSSON, S. Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 963, p. 57–64, 2002.
- GRAS,R.; LUONG, J.; CARTER, V.; SIEBEN, L.; CORTES, H. Practical method for the measurement of Alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 776–2782, 2009.