

PREPARO DE 3-MERCAPTO-PROPILO-SÍLICA GEL PARA PROCESSOS DE FRACIONAMENTO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE PETRÓLEO

Rodrigo O. Alves¹, Cláudia A. Zini²

¹ Rodrigo Oliveira Alves, Química Industrial, UFRGS
² Cláudia Alcaraz Zini, Instituto de Química, UFRGS



UFRGS
PROPESQ
CET - Ciências Exatas e da Terra

XXV SIC
Salão Iniciação Científica

INTRODUÇÃO

A presença de compostos orgânicos de enxofre (OSC) no petróleo e combustíveis dele derivados é indesejável, devido a sua contribuição para envenenamento de catalisadores, na liberação de óxidos de enxofre para a atmosfera, os quais contribuem para ocorrência de chuva ácida, bem como devido a sua toxicidade. A separação destes compostos é um desafio analítico, visto que há um elevado número de compostos nestas matrizes, bem como de isômeros alquilados de policíclicos aromáticos de enxofre (PASH). Uma alternativa para separação destes compostos é o emprego de cromatografia por troca de ligante, utilizando-se fases sorventes híbridas, onde o Pd²⁺ é o metal mais utilizado, devido a sua maior seletividade. Uma das suas formas de utilização consiste no emprego de Pd²⁺ covalentemente ligado a grupos funcionais, que estão também ligados por ligações covalentes à superfície da sílica. A interação entre a fase estacionária e o soluto ocorre através da formação de complexos que envolvem o metal e os compostos sulfurados, tornando possível a separação destes compostos mesmo em matrizes altamente complexas. Este trabalho propõe a imobilização do grupo 3-mercaptopropila na superfície da sílica, utilizando-se o método de enxerto e posterior fracionamento e análise por GC/qMS de gásleo de petróleo (GOP) para separação e análise de PASH.

EXPERIMENTAL

O preparo de fase Pd²⁺-MPSG constitui de duas etapas:

- ✓ 1ª - imobilização do 3-mercapto-propil-trimetoxisilano na superfície da sílica em atmosfera de argônio a 80 °C utilizando tolueno como solvente.
- ✓ 2ª - imobilização do Pd²⁺ na superfície da MPSG.
- ✓ A sílica organofuncionalizada foi analisada por espectroscopia no infravermelho e também através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

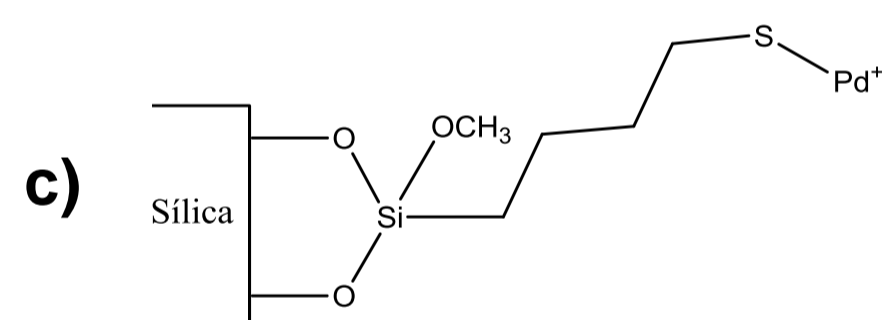


Figura 1. a) Linha de vácuo com aquecimento para a secagem da sílica, b) estrutura do sistema reacional, c) ilustração da estrutura da Pd²⁺-MPSG

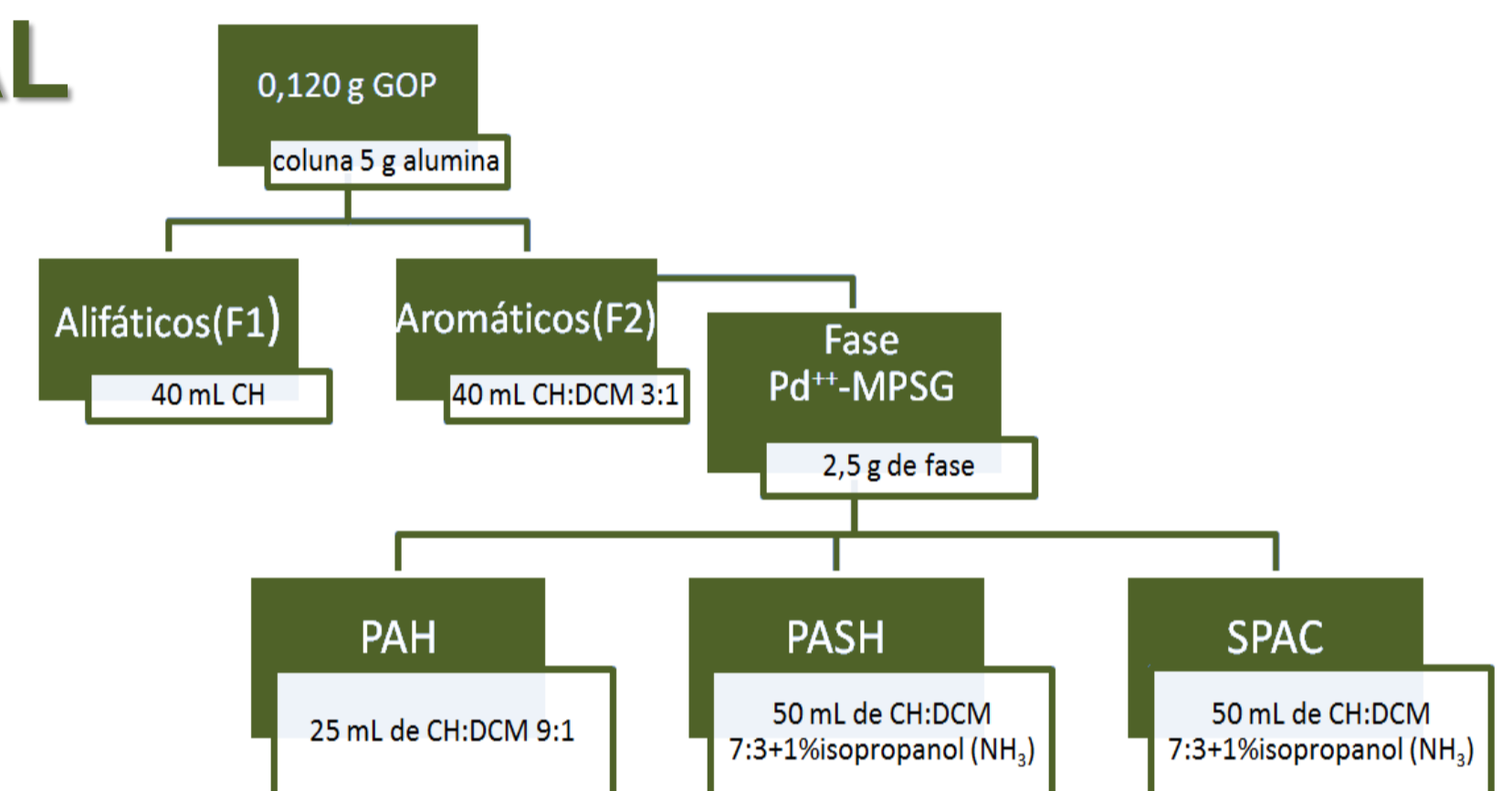


Figura 3. Planejamento empregado para o fracionamento do GOP.

✓ Foram considerados compostos orgânicos sulfurados aqueles que apresentaram similaridade acima de 70% com os espectros da biblioteca e razão sinal ruído ≥ 3 .

Tabela 1- Condições empregadas nas análises por GC/qMS

injeção	1 μ L, <i>splitless</i> 280 °C
coluna	ZB-5 (60 m; 250 μ m; 0.25 μ m) (5% difenil-95% dimetilpolisiloxano)
Temperatura do forno	60 °C (4 °C ⁻¹) – 280 °C - 280 °C / 5 min
Vazão de gás	He 0,9 mL min ⁻¹
Faixa de massa	45 – 450 m/z

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de área específica obtidos foram 527 e 475 m²g⁻¹ para sílica comercial e MPSG, respectivamente. Os espectros de infravermelho mostraram a presença de um pico na região de 2580 nm, característico do estiramento S-H na sílica funcionalizada, o que não é observado na amostra de sílica pura.

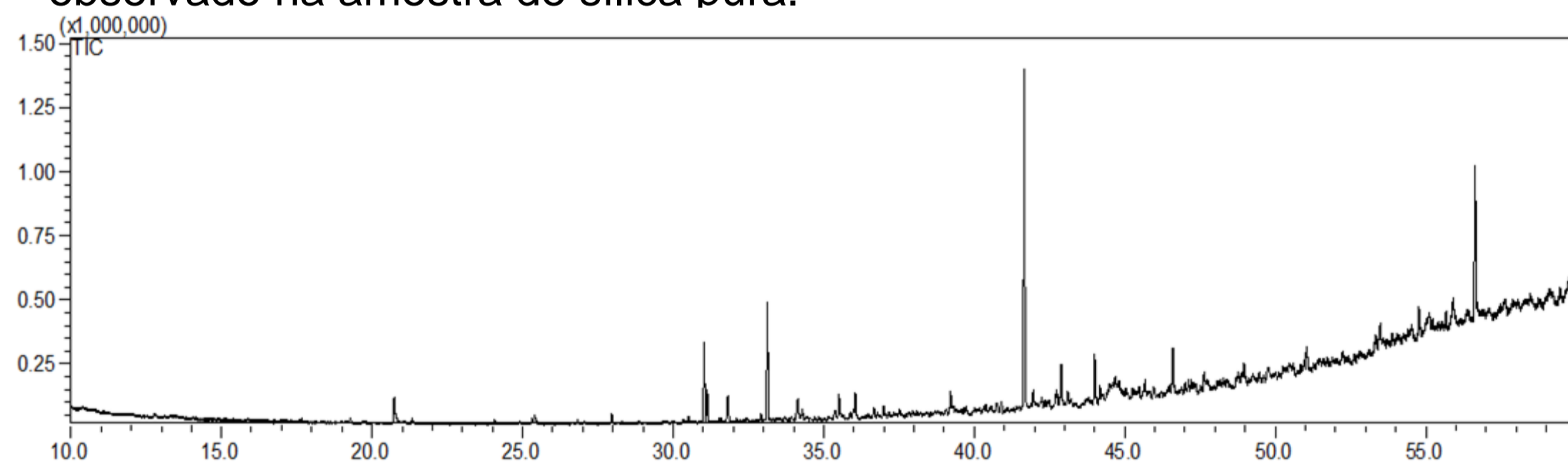


Figura 2. Cromatograma, obtido por GC/qMS, da fração PASH do GOP presente os compostos orgânicos sulfurados

CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a funcionalização da sílica foi eficiente, bem como o emprego da mesma para o fracionamento de uma amostra de GOP, tornando possível a separação de benzotiofenos, dibenzotiofenos e tioxantreno, bem como a identificação destes através de GC/qMS.

Agradecimentos ao CNPq, FAPERGS e PETROBRAS pelo suporte financeiro.

Tabela 2. Compostos orgânicos sulfurados tentativamente identificados por GC/qMS utilizando monitoramento de íon extraído (EIM) e modo Scan.

íons ^a	Nome do composto	EIM ^a		SCAN	
		t _R	S ^b	t _R	S ^b
162, 176	C3-benzotiofeno	32.922	71	-	-
162, 161	C4-benzotiofeno	34.294	72	-	-
162, 161	C4-benzotiofeno	35.386	75	-	-
161, 176	C3-benzotiofeno	35.377	70	-	-
184, 139, 50	dibenzotiofeno	39.291	71	-	-
198, 197, 199, 99	C1-dibenzotiofeno	41.968	78	-	-
197, 198	tioxantreno	43.11	75	-	-
212, 211, 197, 178	C2-dibenzotiofeno	44.496	73	-	-
212, 211, 197, 178	C2-dibenzotiofeno	45.041	70	-	-
212, 211, 197, 178	C2-dibenzotiofeno	45.479	73	-	-
212, 211, 197, 178	C2-dibenzotiofeno	45.673	83	-	-
212, 211, 197, 105	C2-dibenzotiofeno	44.496	73	-	-
212, 211, 197, 105	C2-dibenzotiofeno	45.041	70	-	-
212, 211, 197, 105	C2-dibenzotiofeno	45.679	80	-	-
212, 211, 197	C2-dibenzotiofeno	44.496	72	-	-
212, 211, 197	C2-dibenzotiofeno	45.041	73	-	-
212, 211, 197	C2-dibenzotiofeno	45.673	83	-	-

^aíon característico apresentado em ordem de importância, ^bsimilaridade entre o espectro de massa do composto presente no GOP e da biblioteca comercial.

REFERÊNCIAS

- [1] PAVAN, F. a et al., v. 311, n. 1, p. 54–60, doi:10.1016/S0022-3093(02)01329-7, 2002.
[2] ELISABETE, M. et al Journal of Chromatography A, v. 1274, p. 165–172, doi:10.1016/j.chroma.2012.12.002, 2013



MODALIDADE
DE BOLSA

PIBIC CNPq-UFRGS