

Avaliação de desempenho analítico para caracterização de compostos sulfurados em petróleo por GCxGC-TOFMS

Vinicius B. Pereira¹ (IC)*, Bárbara M. F. Ávila¹ (PQ), Alexandre O. Gomes² (PQ), Débora A. Azevedo¹ (PQ) *vinicius3arreto@gmail.com

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGOA-LADETEC, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil

²Petrobras, CENPES/PEDS/TAP, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil

Palavras Chave: compostos sulfurados, petróleo, quantificação analítica, cromatografia bidimensional abrangente, espectrometria de massas.

Introdução

Compostos sulfurados estão entre os maiores constituintes heteroatômicos do petróleo. São considerados indesejáveis para a indústria de refino porque causam corrosão, aumentam a instabilidade de emulsão e conferem odor e cor aos produtos finais¹. O desenvolvimento de novas técnicas para a remoção destes compostos requer conhecimento detalhado das espécies sulfuradas contidas no petróleo utilizado².

Este trabalho tem como objetivo avaliar parâmetros de desempenho de curvas analíticas realizadas no sistema de cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC-TOFMS), para quantificação de compostos sulfurados em amostras reais de petróleo.

Resultados e Discussão

Soluções contendo mistura de dezoito padrões de compostos sulfurados como o 3-metil-1-butanotiol, ciclohexanotiol, sulfeto de dibutila, assim como tiofeno D4 como padrão interno, em concentrações entre 0,05 a 250 ng μL^{-1} foram analisadas no sistema GCxGC-TOFMS. Os cromatogramas (figura 1) foram processados e as áreas dos picos utilizadas para a confecção das curvas analíticas e obtenção das figuras de mérito. Os picos foram identificados através dos espectros de massas. As análises foram realizadas em triplicata, obtendo-se limites de quantificação entre 0,02 e 1,6 ng μL^{-1} e coeficientes de determinação superiores a 0,99 (Tabela 1).

A repetibilidade foi avaliada através de ensaios em triplicata para três níveis de concentração, obtendo coeficiente de variação para a razão entre área do analito/ área do padrão interno inferior a 10% para a maioria das análises, valores aceitáveis para faixas de concentrações a nível de traços.

Para avaliar a seletividade do método, realizou-se análises de amostras reais de petróleo fortificadas com padrões autênticos de compostos sulfurados em três concentrações diferentes. Avaliou-se as coluições por comparação dos espectros de massas dos compostos junto a biblioteca de espectros,

obtendo resultados com grau de similaridade superior a 70%.

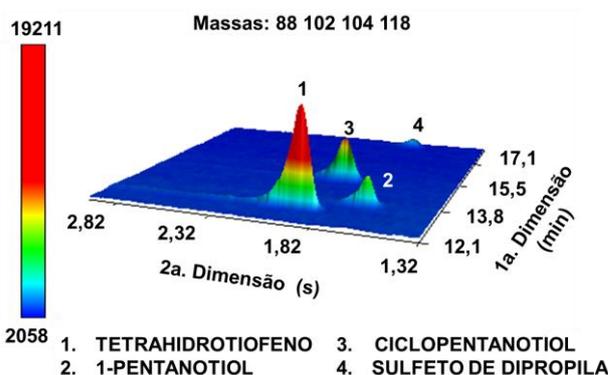


Figura 1. Cromatograma 3D de íons extraídos m/z 88 + 102 + 104 + 118 obtido por GCxGC-TOFMS

Tabela 1. Limites de detecção e quantificação e faixas utilizadas (ng μL^{-1}) para confecção de curvas analíticas para compostos sulfurados selecionados.

| Padrão | LD | LQ | Faixa |
|------------------------|------|------|-------------|
| Sulfeto de etil-metila | 0,02 | 0,06 | 0,05 - 10,0 |
| Sulfeto de dipropila | 0,10 | 0,31 | 0,10 - 10,0 |
| Ciclopentanotiol | 0,27 | 0,54 | 0,25 - 10,0 |
| 1-Pentanotiol | 0,20 | 0,34 | 0,50 - 10,0 |

Por serem substâncias encontradas a nível de traços em petróleos, a linearidade foi avaliada para duas faixas: a primeira para nível de traço, de 0,05 a 10 ng μL^{-1} e uma segunda, para concentrações intermediárias (de 10 a 100 ng μL^{-1}).

Conclusões

O método aplicado se mostrou capaz de realizar a quantificação dos compostos em matriz complexa como o petróleo, a nível de traços e com confiabilidade analítica.

Agradecimentos

À Petrobras, CNPq e ANP.

¹ Sung, N.J., Johnson, S.J. *J. Chromatogr.* **1989**, 345. 468.

² van Stee, L.L.P., Beens, J., Vreuls, R.J.J., Brinkman, U.A.Th., *J. Chromatogr.* **2003**, 1019. 89.