



## Métodos de amostragem e análises de compostos sulfurados em gás natural Methods of sampling and analysis of sulfur compounds in natural gas

Melise F Aguiar<sup>1</sup>

Lícia R. F. Coelho<sup>2</sup>

Gerson L. V. Coelho<sup>3</sup>

**Resumo:** Com o intuito de suprir a demanda no setor energético mundial, o gás natural ascende como uma alternativa por ser um combustível fóssil menos poluente quando comparado a outros, como o petróleo e o carvão. Para a utilização do gás natural em indústrias e em outros setores como fonte de energia, são por vezes necessários processos de remoção das impurezas presentes em sua composição, como compostos de enxofre, que proporcionam danos em tubulações e catalisadores. Para o desenvolvimento de processos de separação e purificação de gás natural faz-se necessário o conhecimento e/ou aperfeiçoamento de métodos de amostragem e de análise das baixas concentrações de espécies de enxofre, encontrados em correntes de gás natural. Com a finalidade de avaliar e discutir problemas relacionados à amostragem de compostos sulfurados utilizou-se um gás natural sintético com nove compostos de enxofre de concentrações conhecidas, que foi analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas usando três diferentes métodos de amostragem: injeção direta através de uma válvula de seis vias, injeção indireta, utilizando uma sample bag como recipiente de amostragem e microextração em fase sólida (SPME) seguido por GC-FID. Os diferentes revestimentos, PDMS 100  $\mu\text{m}$ , DVB/PDMS 65  $\mu\text{m}$  e CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$ , foram utilizados a fim de realizar um estudo comparativo da eficiência de cada fibra. Os limites de detecção encontrados para a fibra de CAR/PDMS, em um intervalo entre 0,106 e 1,560 ppt (v/v), demonstrou a superioridade desta em termos de sensibilidade e reprodutibilidade em relação aos outros revestimentos.

**Palavras-chave:** Gás Natural; SPME; compostos sulfurados.

<sup>1</sup> UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

<sup>3</sup> UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

**Abstract:** In order to attend the global demand in the energy sector, natural gas technologies rises as an alternative because it is a less pollutant when compared to others fossil fuel, such as oil and coal. To be used in industries and others sectors as energy supply, the natural gas sometimes requires removal processes of the impurities present in its composition, such as sulfur compounds, which provide damage to pipes and catalysts. For the development of separation processes and gas purification, it is necessary the knowledge and/or improvement of sampling methods and analysis of species with low sulfur concentrations found in natural gas streams to minimize the difficulties in this analysis. With the purpose of evaluating and discussing these problems we used a synthetic natural gas with nine known concentrations of sulfur compounds which were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry using three different methods of sampling: direct injection through a six-way valve, indirect injection using a sample bag as sample container and solid phase microextraction (SPME) followed by GC-FID. The different coatings used were 100  $\mu\text{m}$  PDMS, DVB/PDMS 65  $\mu\text{m}$  and CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$  in order to carry out a comparative study of the efficiency of each fiber. Detection limits found for the fiber CAR/PDMS in a range between 0.106 and 1.560 ppt (v/v) indicated the superiority of this fiber in terms of sensitivity and reproducibility as compared with other coatings.

**Keywords:** Natural Gas, SPME, sulfur compounds.

---

## 1. Introdução

Gás Natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo terrestre ou marítimo. Sua composição consiste em uma mistura de hidrocarbonetos, onde seu principal componente é o metano (Jesus *et al.*, 2012).

Em comparação com outros combustíveis fósseis, como o petróleo e carvão mineral, o gás natural apresenta menos riscos ao meio ambiente, pois apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e compostos sulfurados, principalmente na forma de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (Shimekit e Mukhtar, 2012) e outros como mercaptanos, dissulfetos, sulfetos e tiofenos (Cui *et al.*, 2009).

A presença destes compostos é altamente indesejável, pois além de provocarem corrosão e envenenamento de catalisadores (Gras *et al.*, 2009), a liberação de enxofre para a atmosfera constitui um dos principais problemas ambientais da atualidade, ocasionando restrições cada vez mais rigorosas ao longo das últimas décadas (Coelho, 2009).

No desenvolvimento de processos de purificação, a etapa de amostragem para compostos sulfurados, de uma maneira geral, tem sido essencial para o sucesso das análises destes compostos que necessitam atender os limites ambientais. Porém, diversos são os problemas encontrados na quantificação e identificação destas substâncias, frutos de suas volatilidades à temperatura ambiente (Schirmer, 2004) e baixas concentrações em matrizes complexas na faixa de ng/m<sup>3</sup> a g/m<sup>3</sup> (Cruz e Campos, 2008).

A coeluição desses compostos, que estão presentes em quantidades mínimas, com os constituintes predominantes na amostra, como o metano, gera uma relação sinal-ruído alta, aumentando o erro na quantificação desses contaminantes de interesse. O emprego de detectores específicos e colunas cromatográficas adequadas para compostos voláteis podem auxiliar, mas a identificação destas substâncias em matrizes complexas continua sendo um desafio (Machado, 2011).

Outras soluções analíticas, como os moduladores criogênicos baseados em jatos frios estão sendo cada vez mais empregados. Nestes moduladores, o resfriamento é feito através de jatos de CO<sub>2</sub> ou de N<sub>2</sub> líquidos diretamente lançados sobre a coluna, permitindo a separação de analitos altamente voláteis (Pedroso *et al.*, 2009).

Embora essas soluções analíticas sejam adequadas, são técnicas de restrita implantação e alto custo, devido a isto, novos métodos de amostragem com uma etapa de pré-concentração foram desenvolvidos a fim de aumentar a sensibilidade de alguns detectores analíticos para análises dos CSVs (compostos sulfurados voláteis) (Lestremau *et al.*, 2004). A técnica de microextração em fase sólida (SPME-Solid Phase Microextraction) é um método adequado para a quantificação de compostos sulfurados voláteis em matrizes complexas, como no gás natural,

visto que combina amostragem e pré-concentração dos analitos num único processo, além de possibilitar a dessorção direta no sistema cromatográfico (Haberhauer-Troyer *et al.*, 1999).

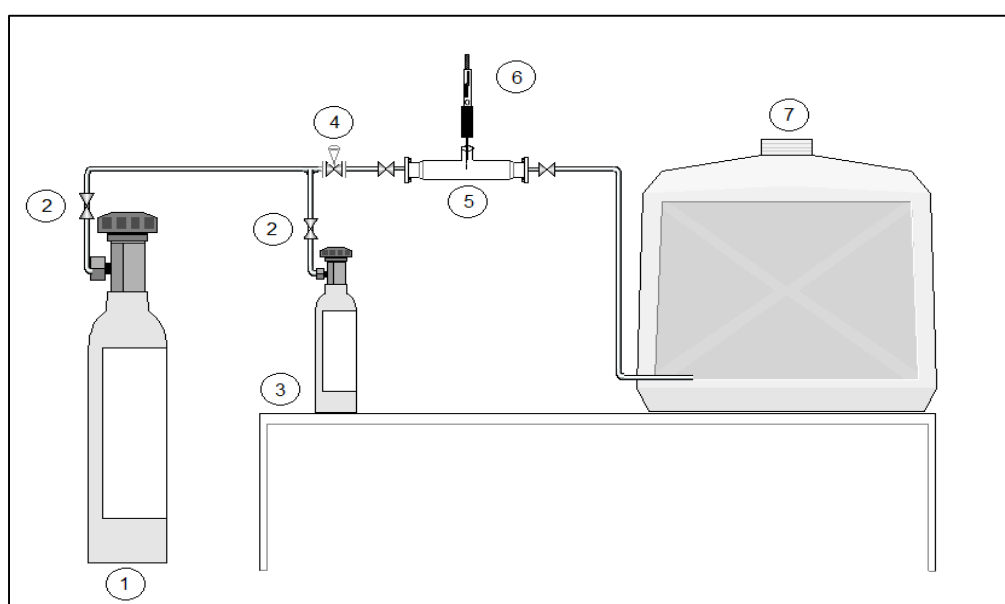
Devido às dificuldades citadas e a importância da análise dos compostos de enxofre para a adequação aos limites de concentração permitidos no gás natural, o objetivo desse trabalho foi avaliar diferentes técnicas de amostragem em um sistema cromatográfico que utiliza um detector de ionização de chama, e discutir sobre a aplicabilidade da fibra de SPME de CMS/PDMS (peneira molecular de carbono-polidimetilsiloxano) como uma alternativa para a amostragem convencional e suas vantagens sobre outros materiais de revestimento.

## 2. Metodologia

### 2.1. Métodos de amostragem

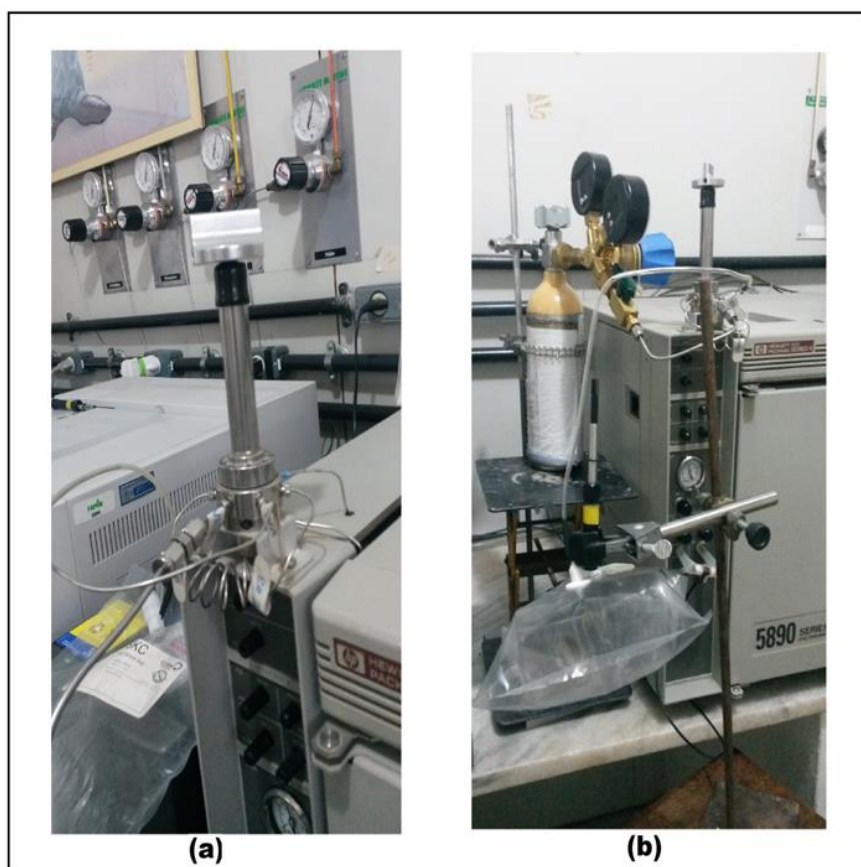
Todas Foram utilizados três diferentes métodos de amostragem para análise do gás natural sintético em cromatografia gasosa: SPME, injeção direta utilizando uma válvula de seis vias e injeção indireta utilizando uma seringa de 500  $\mu$ L.

O processo de amostragem com pré-concentração de analitos pode ser observado no diagrama esquemático na Figura 1. A vazão do gás natural foi regulada em 20 mL/min a fim de manter um volume constante na sample bulb. Uma corrente de nitrogênio de 100 mL/min percorreu o recipiente de amostragem a cada nova extração com a fibra de SPME, a fim de eliminar possíveis acúmulos dos compostos sulfurados, minimizando assim erros de reprodutibilidade.



**Figura 1:** Representação esquemática para a unidade de amostragem com pré-concentração dos analitos, onde: 1 – Cilindro com N<sub>2</sub>, 2 – Válvulas de esferas, 3 – Cilindro com Gás Natural, 4 – Válvula micrométrica, 5 – Sample Bulb, 6 – Dispositivo de SPME, 7 – Capela.

Foram utilizadas três fibras comerciais de SPME com diferentes materiais e espessuras de revestimento, CMS/PDMS (75  $\mu\text{m}$ ), PDMS (100  $\mu\text{m}$ ) e DVB-PDMS (65  $\mu\text{m}$ ), ambas submetidas a uma temperatura de 22°C e tempo de extração de 30 min na sample bulb, posteriormente dessorvida no injetor do cromatógrafo a 150°C por 5 min. A fibra foi condicionada a 250°C por 10 min como apresentado por Nielsen e Jonsson (2002). A injeção direta foi realizada por meio de uma válvula de seis vias conectada ao cromatógrafo HP-5890. Já para injeção indireta foi utilizado uma sample bag Tedlar de 1L para armazenamento da amostra, em seguida foram injetados 500  $\mu\text{L}$  utilizando uma seringa cromatográfica no cromatógrafo à gás. A fibra de SPME com o revestimento de CMS/PDMS também foi exposta na sample bag, como pode ser observado na Figura 2, para posterior comparação com a sample bulb a fim de avaliar a influência dos recipientes de amostragem.



**Figura 2:** Amostragem do gás natural no Laboratório de Processos de Separação

**Legenda:** (a) Válvula de seis vias; (b) *Sample Bag*.

## 2.2. Amostra de gás natural e condições cromatográficas

A amostra sintética de gás natural contendo nove compostos sulfurados cuja composição é vista na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição da Amostra de Gás Natural

<b>Analitos</b>	<b>Concentração (µmol/mol)</b>
DMS (Dimetilsulfeto)	50,79
COS (Sulfeto de carbonila)	58,11
t-BM (Tertbutilmercaptana)	50,16
s-BM (Sec-butilmercaptana)	51,81
i-PM (Isopropilmercaptana)	52,14
MM (Metilmercaptana)	49,16
EM (Etilmercaptana)	51,40
THT (Tetrahidrotiofeno)	209,65
MES (Metiletilsulfeto)	53,18
Metano	Balanco

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 com dimensões de 60 m x 0.32 mm x 5 µm. Foram recolhidos de uma *sample bag*, 500 µL 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 foram construídas pela injeção de 1 µL de soluções padrões de cada soluto em substância com as massas da biblioteca utilizada (NIST 05). Foram considerados apenas os componentes que apresentaram similaridade superior a 90% em relação aos fragmentos da biblioteca utilizada. A quantificação dos compostos sulfurados presentes no gás natural sintético foi realizada utilizando um cromatógrafo à gás (GC HP-5890) e as condições cromatográficas foram as mesmas descritas acima, com a temperatura do detector de ionização de chamas (FID) mantido a 250°C. Todos os métodos de amostragem foram submetidos nas mesmas condições descritas.

### 2.3. Curva de calibração

Os compostos sulfurados puros adquiridos foram: etilmercaptana (EM), dimetilsulfeto (DMS), isopropilmercaptana (i-PM), terc-butilmercaptana (t-BM), metiletilsulfeto (MES), sec-butilmercaptana (s-BM), tetrahidrotiofeno (THT), todos com pureza de 99,99%. O solvente utilizado no preparo das diluições foi o metanol. As curvas de calibração, para cada composto de enxofre analisado, metanol em concentrações que variaram de 3 a 100 ng/ $\mu$ L para todos os componentes.

### 2.4. Tempo de extração e dessorção

As fibras de interesse foram expostas na amostra gasosa por um tempo pré-selecionado, sendo posteriormente exposta no injetor do cromatógrafo por cerca de 5 minutos. Em seguida, o processo foi repetido variando o tempo de exposição da fibra na amostra de gás natural, mantendo a mesma concentração de soluto, até que a área referente a cada composto de enxofre não variasse mais com o aumento do tempo de extração. Em seguida, foi construída uma curva da área do pico *versus* tempo de extração para os sete compostos sulfurados. O composto com maior tempo de extração foi utilizado nas demais análises, a fim de garantir que todos os compostos sulfurados presentes na amostra tenham a máxima extração pela fibra.

Para verificar a total dessorção dos compostos na fibra foram realizados experimentos onde após a dessorção no tempo selecionado, a fibra foi novamente exposta para verificar a possibilidade de material não dessorvido, de modo a garantir que o tempo de dessorção a ser utilizado foi suficiente.

## 3. Resultados e Discussões

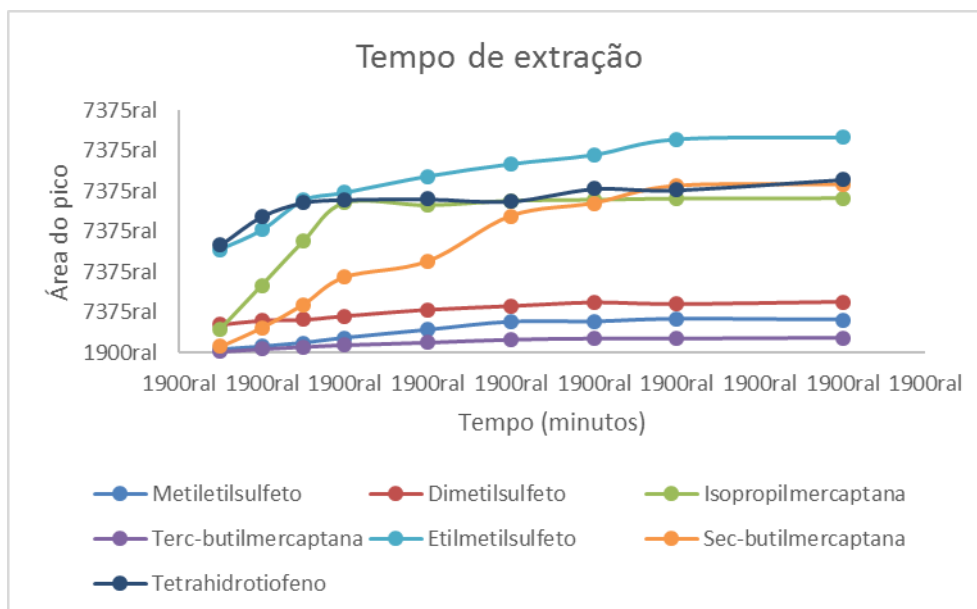
### 3.1. Curva de calibração, cinética de adsorção e dessorção dos analitos

As curvas de calibração para os sete compostos sulfurados identificados forneceram coeficiente de correlação ( $R^2$ )  $\geq 0,999$ .

A determinação do tempo de equilíbrio é um passo importante no desenvolvimento de um método por SPME. Extrações fora do tempo de equilíbrio influenciam diretamente a precisão e a sensibilidade da técnica, outros fatores como os recipientes de amostragem, a temperatura de dessorção e o atraso de tempo entre o fim da injeção e amostragem também acarretam erros na reprodutibilidade da técnica (Haberhauer-Troyer *et al.*, 1999).

A Figura 3 representa a cinética de extração para alguns dos compostos contidos na amostra, onde se percebe que o tempo de 60 min é o suficiente para a saturação da fibra,

portanto o tempo de extração utilizado nos experimentos foi de 60 minutos para garantir o completo equilíbrio, e o tempo de dessorção foi de 5 minutos para garantir uma completa dessorção na fibra de SPME.

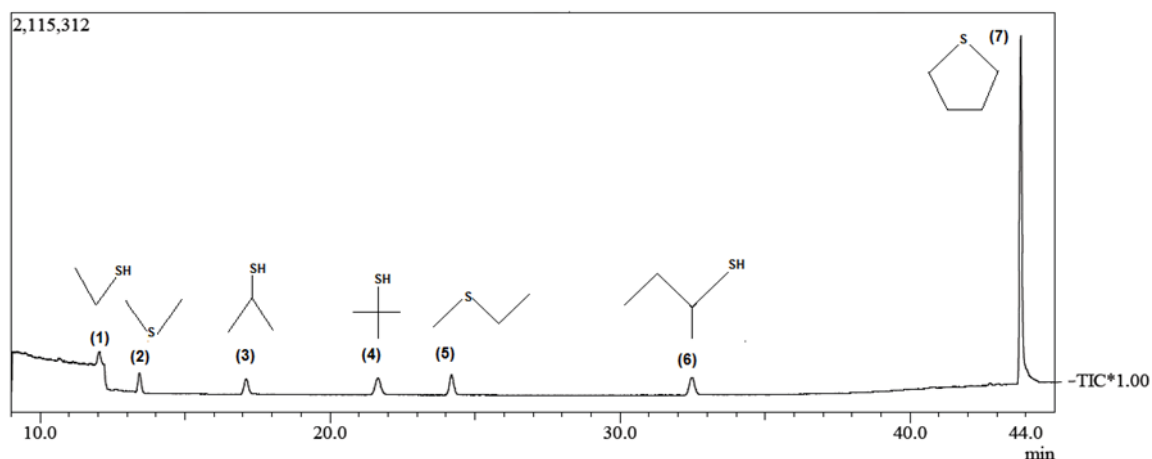


**Figura 3:** Tempo de extração *versus* Área do pico

### 3.2. Identificação dos compostos sulfurados

A Figura 4 representa o cromatograma do gás natural, analisado por um GC/MS onde foi possível identificar sete dos dez compostos presentes na amostra. Todos os compostos identificados apresentaram similaridade superior a 90% em relação aos fragmentogramas da biblioteca utilizada (NIST 05). Os compostos sulfurados estão presentes em quantidades traços no gás natural, sendo o metano o componente principal, representando mais de 95% do volume da amostra. Portanto, foi necessário iniciar a detecção no GC/MS após o tempo de retenção do mesmo, pois sua alta concentração satura o detector acarretando um possível encobrimento dos compostos com tempo de retenção próximo do mesmo.





**Figura 4:** Espectrograma da amostra de gás natural armazenada em uma *sample bag*. (1) etilmercaptana, (2) dimetilsulfeto, (3) isopropilmercaptana, (4) terc-butilmercaptana, (5) metiletilsulfeto, (6) sec-butilmercaptana, (7) tetrahidrotiofeno.

A separação por cromatografia gasosa dos compostos é possível devido às propriedades físico-químicas dos analitos, como ponto de ebulição e polaridade, a qual determina a afinidade das substâncias pela fase estacionária da coluna (Masini *et al.*, 2008). Observa-se através da Tabela 2 que os compostos com menores pontos de ebulição eluíram primeiro pela coluna, com exceção do metiletilsulfeto por apresentar maior afinidade com a fase estacionária, ou seja, ser mais apolar.

A Tabela 2 apresenta os compostos de enxofre presentes na amostra de gás, suas propriedades e o tempo de retenção obtido em análise no espectrômetro de massas.

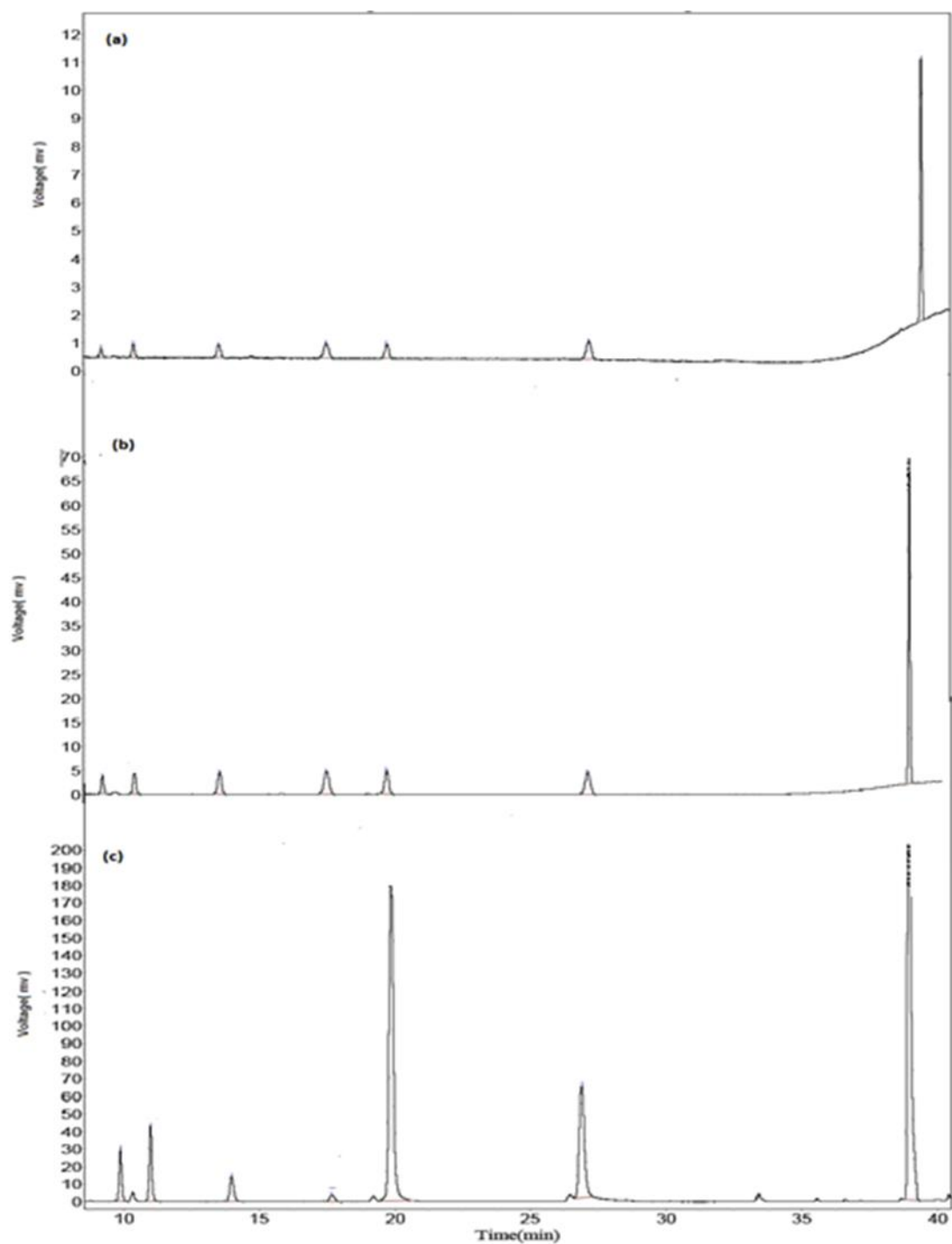
**Tabela 2:** Contaminantes sulfurados no gás natural

Compostos	Fórmula molecular	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	tr (min)	m/z
SC	COS	60,1	-50	----	----
MM	CH <sub>2</sub> SH	48,1	6	----	----
EM	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	62,1	35	12,192	47,58, <b>62</b>
DMS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62,1	37,3	13,417	47,61, <b>62</b>
i-PM	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHSH	76,2	68	17,042	47,61, <b>76</b>
t-BM	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	90,2	96-110	21,650	59,75, <b>90</b>
MES	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	76,2	67	24,175	61,63, <b>76</b>
s-BM	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )C(SH)CH <sub>3</sub>	90,2	96-110	32,475	57,61, <b>90</b>
THT	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	88,2	119	43,808	73,87, <b>88</b>

Nota-se na Tabela 2 que os compostos não identificados neste trabalho possuem maior volatilidade, que são o sulfeto de carbonila (-50°C) e o metilmercaptana (6°C), proporcionando o encobrimento desses pelo pico do componente majoritário, o metano.

### 3.3. Quantificação e comparação entre os métodos de amostragem

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, como pode ser observado na Figura 5.



**Figura 5:** Cromatograma dos compostos sulfurados presente no Gás Natural (a) Amostragem por injeção indireta, (b) Amostragem por injeção direta, (c) SPME – CMS/PDMS.

Isso também foi observado na Tabela 3, onde o método de amostragem por SPME utilizando a fibra de CMS/PDMS apresentou maiores valores de massa quando comparados aos outros dois métodos.

**Tabela 3:** Massas quantificadas em ppb para os diferentes métodos de amostragem

<b>Compostos</b>	<b>CMS/PDMS 75 µm</b>	<b>Injeção Indireta 0,5 ml</b>	<b>Injeção Direta válvula de 6 vias 0,25 ml</b>
EM	50,148	2,481	2,703
DMS	414,875	15,575	16,899
i-PM	190,496	0,000849	16,095
t-BM	28,992	21,949	22,301
MES	1799,897	18,307	20,301
s-BM	890,661	19,007	20,374
THT	487,185	39,499	43,183

A análise estatística ANOVA (Análise de Variância) foi utilizada para interpretação dos dados experimentais gerados a partir da observação da existência de diferenças significativas entre as técnicas de amostragem analisadas. O teste foi feito entre as médias das massas obtidas para cada composto sulfurado, nos diferentes métodos de amostragem.

Os resultados da ANOVA mostraram diferenças significativas entre as médias dos três métodos de quantificação. O método por SPME utilizando a fibra de CMS/PDMS apresentou média significativamente superior aos outros dois métodos ( $P < 0,05$ ). Isto foi verificado para os seguintes compostos: Dimetilsulfeto, Etilmercaptana, Isopropilmercaptana, Metiletilsulfeto, Sec-butilmercaptana, THT. Já para o Terc-butilmercaptana os três métodos não apresentaram diferença significativa ( $P > 0,05$ ).

A seletividade da fibra explica a maior massa extraída para alguns compostos sulfurados como o metiletilsulfeto, sec-butilmercaptana e o tetrahidrotiofeno, como observado na Tabela 3. Já o terc-butilmercaptana não apresentou a mesma afinidade com a fibra de CMS/PDMS, isso ocorre devido ao recobrimento da fibra de SPME que é escolhido em função do analito a ser determinado. A natureza do mesmo influencia fortemente na efetividade da técnica (Kawase, 2013).

Outros experimentos foram realizados utilizando diferentes recobrimentos, a fim de estudar a seletividade das fibras para os compostos de enxofre presentes na amostra de gás natural sintético. A Tabela 4 apresenta as massas extraídas dos analitos nas respectivas fibras sob as mesmas condições de extração.

**Tabela 4:** Massas quantificadas em ppb para as diferentes fibras com o tempo de extração de 50 minutos

Compostos	CMS/PDMS 75 µm	DVB/PDMS 65 µm	PDMS 100 µm
EM	50,148	6,814	2,007
DMS	414,875	48,979	15,876
i-PM	190,496	65,419	22,675
t-BM	28,992	137,548	50,741
MES	1799,897	153,732	39,489
s-BM	890,661	251,892	64,428
THT	487,185	358,361	216,538

A técnica de SPME tem tido bastante êxito na extração e pré-concentração dos compostos sulfurados voláteis com a fibra de CMS-PDMS. Na Tabela 4 é possível verificar que esse tipo de revestimento apresentou os melhores resultados para praticamente todos os compostos de enxofre presentes na amostra de gás natural sintético, pois o revestimento CMS possui microporosidade o que permite a extração de moléculas pequenas, acarretando o aumento da extração dos CSVs em quantidades traços (Fang *et al.*, 2012).

Porém, as fibras CMS/PDMS possuem algumas desvantagens como a adsorção competitiva sobre o revestimento da fibra provocando o deslocamento dos analitos presentes em amostras gasosas complexas (Nielsen e Jonsson, 2002). A maior afinidade do revestimento para compostos mais apolares junto com a adsorção competitiva podem justificar a baixa massa extraída para o terc-butilmercaptana. Este fato pode ser explicado pelo pequeno volume do revestimento CMS, levando assim, a um número limitado de sítios de adsorção que pode ocasionar a saturação da fibra (Lestremau *et al.*, 2004).

Percebe-se que a fibra de PDMS apresentou os menores rendimentos para todos os compostos de enxofre, já a fibra de DVB/PDMS exibiu uma maior massa extraída para o Terc-butilmercaptana quando comparado com a fibra de CMS/PDMS. O revestimento PDMS possui aplicações que incluem a análise de compostos voláteis não polares e semivoláteis, enquanto o DVB/PDMS possui dupla polaridade, indicado para analitos voláteis polares e apolares (Risticvic *et al.*, 2010). Assim, o desempenho da técnica está diretamente relacionado as características dos revestimentos das fibras. Estas também apresentam mecanismos de sorção diferentes, tanto a absorção ou adsorção da amostra podem influenciar o seu desempenho para diferentes analitos. PDMS são fibras do tipo de absorção, já a CMS/PDMS são revestimentos de dupla polaridade onde atuam os dois mecanismos de sorção (Higashikawa *et al.*, 2013).

Os limites de detecção para todos os métodos de amostragem realizados neste experimento são apresentados na Tabela 5. Os limites de detecção para a fibra de CMS/PDMS

foram obtidos num intervalo entre 0,106 e 1,560 ppt, enquanto a fibra DVB/PDMS obteve-se entre 0,196 e 3,140 ppt, já para a amostragem em injeção direta entre 0,416 e 3,380 ppt, comprovando assim a maior sensibilidade da fibra de CMS/PDMS na técnica de SPME em extrair os compostos de enxofre analisados.

Outros dados importantes para os experimentos foram o de precisão (CV%) conforme a Tabela 6. A técnica de SPME utilizando a fibra CMS/PDMS demonstrou ser o método de amostragem e extração de analitos de maior reprodutibilidade, comprovando a superioridade desse método, quando comparado com os outros. Devido à baixa concentração dos compostos de enxofre (nível ppb ou ppt), a pré-concentração na etapa de amostragem é importante, pois esse processo é responsável pelo aumento da relação sinal-ruído, ou seja, um aumento na relação entre os componentes traços de interesse e os compostos com altas concentrações da matriz, influenciando no limite de detecção analítico, reduzindo o efeito de matriz e podendo melhorar a exatidão dos resultados (Cruz e Campos, 2008).

**Tabela 5:** Limites de detecção em ppt para os diferentes métodos de amostragem

	LIMITES DE DETECÇÃO (LD)				
	CMS/PDMS 75 µm	DVB/PDMS 65 µm	PDMS 100 µm	INJEÇÃO INDIRETA 0,5 mL	INJEÇÃO DIRETA 0,25 mL
EM	0,278	0,183	0,424	0,715	0,974
DMS	0,960	1,180	3,520	2,860	1,390
i-PM	1,550	1,590	1,840	2,550	2,720
t-BM	1,560	1,290	2,050	2,780	2,180
MES	0,414	3,140	4,070	3,210	2,240
s-BM	1,160	1,280	2,040	3,510	3,380
THT	0,106	0,196	0,950	1,820	0,416

**Tabela 6:** Reprodutibilidade para os diferentes métodos de amostragem

	PRECISÃO (CV%)				
	CMS/PDMS 75 µm	DVB/PDMS 65 µm	PDMS 100 µm	INJEÇÃO INDIRETA 0,5 mL	INJEÇÃO DIRETA 0,25 mL
EM	2,161	1,421	3,304	5,566	7,585
DMS	1,786	2,194	6,555	5,316	2,578
i-PM	3,645	3,729	4,309	5,973	6,381
t-BM	3,689	3,045	4,853	6,571	5,147
MES	0,916	6,951	8,999	7,113	4,961
s-BM	2,971	3,271	5,195	8,966	8,621
THT	0,704	1,307	2,634	12,169	2,773

Outro fator que interfere negativamente na precisão e exatidão da técnica de amostragem por SPME é a forte dependência do comportamento de adsorção da fibra com a umidade relativa da amostra. Para se obter resultados precisos tanto a temperatura quanto a umidade relativa devem ser controlados durante todo o experimento. Para isso, a estabilidade de armazenamento das amostras pré-concentradas na fibra é de crucial importância.

**Tabela 7:** Reprodutibilidade para os diferentes recipientes de amostragem utilizando a fibra de CAR/PDMS

Compostos	PRECISÃO (CV%)	
	Sample bulb	Sample bag
EM	2,161	7,679
DMS	1,786	11,195
i-PM	3,645	11,784
t-BM	3,689	5,611
MÊS	0,916	3,324
s-BM	2,971	2,505
THT	0,704	1,809

De acordo com a Tabela 7, percebe-se que a sample bulb apresenta melhor reprodutibilidade do que as análises feitas na sample bag, em ambos os casos utilizando a fibra de CMS/PDMS. As sample bags Tedlar são de fácil manipulação e baixo preço, porém as perdas através do septo, como observado durante os experimentos, influenciaram a quantificação e identificação dos compostos, reduzindo a reprodutibilidade da técnica.

#### 4. Conclusão

Foram avaliados três diferentes métodos de amostragem: injeção direta através de uma válvula de seis vias, injeção indireta empregando como recipiente de amostragem uma sample bag e o uso de microextração em fase sólida (SPME) seguido por GC-FID, para a identificação dos compostos traços de enxofre em uma matriz de gás natural.

Os resultados da ANOVA (Análise de Variância) mostraram diferenças significativas entre as médias dos três métodos de quantificação. O método por SPME utilizando a fibra de CMS/PDMS apresentou média significativamente superior aos outros dois métodos ( $P < 0,05$ ) para seis dos compostos sulfurados presentes na amostra, exceto para o Terc-butylmercaptano onde os três métodos não apresentaram diferenças significativas ( $P > 0,05$ ). Esse fato pode ser explicado pela maior afinidade do revestimento para compostos mais apolares acarretando na baixa massa extraída para o terc-butylmercaptano.

Dos três revestimentos estudados, a técnica de SPME utilizando a fibra de CMS/PDMS mostrou ser a mais apropriada para a análise de compostos de enxofre voláteis, com maior eficiência em termos de sensibilidade e reprodutibilidade para a maioria dos compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural sintético. Os limites de detecção encontrados para este método ficaram no intervalo entre 0,106 e 1,560 ppt (v/v).

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro.

## 6. Referências

- COELHO, J. A. 2009. *Estudo da Adsorção de Compostos sulfurados em Carbono Ativado*. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Ceará.
- CRUZ, L. P. S., CAMPOS, V. P. 2008. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Química Nova*, 31(5), 1180–1189.
- CUI, H., TURN, S. Q., REESE, M. A. 2009. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. *Catalysis Today*, 139(4), 274–279.
- FANG J., YANG N., CEN D. Y., SHAO L.; M., HE P. J. 2012. Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification. *Waste Management*, 32, 1401–1410.
- GRAS, R.; LUONG, J.; CARTER, V.; SIEBEN, L.; CORTES, H. 2009. Practical method for the measurement of Alkyl mercaptans in natural gas by multidimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1216, 776–2782.
- HABERHAUER-TROYER C., ROSENBERG, E., GRASSERBAUER, M. 1999. Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection. *Journal of Chromatography A*, 848, 305–315.
- HIGASHIKAWA F. S., CAYUELA M. L., ROIG A., SILVA C. A., SÁNCHEZ-MONEDERO M. A. 2013. Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples. *Chemosphere*, 93, 2311–2318.
- JESUS, C. S.; SANTOS, P. R. M.; SILVA, J. A. S. 2012. *Dessulfurização do Gás Natural*. Monografia (Graduação), Universidade Federal de Sergipe.
- KAWASE, K.Y.F. 2013. *Obtenção, caracterização e aplicação do óleo essencial de orégano*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LESTREMAU, F., ANDERSSON, F. A. T., DESAUZIERS, V. 2004. Investigation of Artefact Formation During Analysis of Volatile Sulphur Compounds Using Solid Phase Microextraction (SPME). *Chromatographia*, 59(9-10), 607–613.
- MACHADO, M. E. 2011. *Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MASINI, J. C., MAGALHÃES, D., PENTEADO, J. C. P. 2008. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. *Química Nova*, 31(8), 2190-2193.

- NIELSEN, A. T., JONSSON, S. 2002. Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 963(1-2), 57-64.
- PEDROSO, M.P.; GODOY, L.A.F.; FIDELIS, C.H.V.; FERREIRA, E.C.; POPPI, R.J.; AUGUSTO, F. 2009. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC x GC). *Química Nova*, 32(2), 421- 430.
- RISTICEVIC, S., LORD, H., GÓRECKI, T., ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J. 2010. Protocol for solidphase microextraction method development. *Nature Protocols*, 5, 122–139.
- SHIMEKIT, B.; MUKHTAR H. 2012. *Natural Gas Purification Technologies – Major advances for CO<sub>2</sub> Separation and future directions*. Department of Chemical Engineering. University of technology Petronas, Malaysia.
- SCHIRMER, W. N. 2004. *Amostragem, Análise e Proposta de Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis e Odorantes na Estação de Tratamento de Efluentes de uma Refinaria de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Santa Catarina.