

# **Especiação de enxofre orgânico via técnicas de IV –TF e modelagem molecular- Determinação em asfaltenos**

**André Lopes de Souza**

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFRJ

**Roberto Rodrigues Coelho**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

## **RESUMO**

*Neste trabalho é proposta metodologia de caracterização de compostos organo sulfurados de acordo com a sua funcionalidade para elucidação de estruturas asfálticas que contenham enxofre. Espectros IV teóricos de compostos orgânicos do enxofre foram modelados através de cálculos quanto-mecânicos ab initio 6-31G (d). Com base nestes espectros de infravermelho foi possível identificar a frequência correspondente à transição vibracional da ligação C-S dos compostos organo sulfurados em*

*estudo. Paralelamente, foram estudados espectros infravermelho experimentais destes compostos e obtidas as respectivas frequências referente à ligação C-S. Em seguida, relacionou-se as frequências de transição vibracional teóricas com as frequências experimentais, obtendo-se bons resultados. Finalmente, aplicou-se a metodologia proposta em espectros experimental e teórico de RV de asfalto brasileiro, com elucidação dos organo sulfurados que constituem a molécula média.*

## **1. INTRODUÇÃO**

O estudo da determinação da estrutura química funcional do enxofre nas frações do petróleo é importante devido ao seu impacto econômico e ambiental.

Os compostos sulfurados são responsáveis pelo caráter corrosivo dos produtos de petróleo e envenenamento de catalisadores dos processos de transformação. Assim, o impacto econômico gerado pelos compostos de enxofre no petróleo estende-se desde o armazenamento, processamento, transporte e o mais importante, à qualidade do combustível gerado <sup>1</sup>.

A combustão dos produtos de petróleo promove a oxidação de compostos de enxofre, gerando SO<sub>x</sub>, gases poluentes da atmosfera, que em contato com a água formam H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que contribuem para a formação de chuvas

ácidas, causando séria poluição ambiental. Os danos ambientais gerados pelas chuvas ácidas estendem-se desde a destruição de plantas em áreas florestais à erosão de superfícies e contaminação da água potável. Dessa forma, estudos desenvolvidos para identificação e redução de compostos de enxofre no petróleo e em seus derivados, especialmente na gasolina, buscam reduzir a possibilidade de poluição com geração de  $\text{SO}_x$ <sup>1</sup>.

Os asfaltenos são produtos oriundos do petróleo que apresentam estruturas moleculares complexas, contendo geralmente átomos de S, N e O, e tendem a formar agregados que floculam e precipitam de acordo com as condições físico-químicas do meio que se encontram. Estes agregados causam problemas sérios na indústria petrolífera, com prejuízos no uso econômico e contaminação dos ecossistemas.

Uma das dificuldades no estudo da ação dos asfaltenos reside na determinação de sua estrutura química ou mesmo na caracterização dos seus componentes funcionais, dentre os quais encontra-se o enxofre. Inúmeras técnicas da análise química são utilizadas com este propósito como <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e Infra Vermelho com Transformada de Fourier - IV TF, entre outras.

Yin<sup>1</sup> descreveu um método para determinação de compostos de enxofre em frações leves do petróleo e gasolina baseado na determinação de enxofre sulfídico com a lavagem do óleo com solução concentrada de nitrato de prata. Dos compostos orgânicos do enxofre, os tiofenos e seus benzo compostos são os mais resistentes à remoção nos processos de dessulfuração<sup>2</sup> seguindo todo o ciclo de refino até os produtos finais como gasolina e frações leves do petróleo<sup>1</sup>.

Hipler et al.<sup>3</sup> ao estudar ligação de hidrogênio em 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole identificou, através de IV, as frequências correspondentes à transição vibracional da ligação C-S entre 530 e 975  $\text{cm}^{-1}$ .

O presente trabalho, propõe uma metodologia para a caracterização de compostos como: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tioeteres e sulfetos cíclicos em asfaltenos. Para isto, foram analisados espectros IV teóricos, de compostos organo sulfurados, obtidos por cálculos quanto mecânicos ab initio 6-31G (d), identificando a frequência correspondente à transição vibracional da ligação C-S.

A partir da identificação das frequências teóricas, obteve-se a relação com os espectros IV experimentais com deconvolução, identificando as respectivas frequências referentes à ligação C-S.

Aplicou-se a metodologia proposta em resíduo de vácuo de asfalto brasileiro, identificando, através IV teórico e IV-TF experimental, os organo sulfurados constitutivos da molécula média de asfalto.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem como foco desenvolver uma metodologia de caracterização de compostos como: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tioeteres e sulfetos cíclicos em asfaltenos. Com esta metodologia será possível a determinação dos organo sulfurados que fazem parte da estrutura de moléculas médias de asfaltenos.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Utilizou-se como ferramenta de trabalho os programas HyperChem da HIPERCUBE INC. versão 7.0 e GAUSSIAN 98 W Revision A.9 . Em ambos os programas, o método Ab initio 6-31G (d) foi utilizado para o cálculo das variáveis consideradas neste estudo. Os espectros IV na fase vapor dos compostos organo sulfurados foram obtidos da base de dados da internet – Thermo Galactic<sup>4</sup>. A deconvolução destes espectros foi realizada com o programa BOMEM GRAMS 386 – GRAMS/AI 7.01.

Para a aplicação da metodologia, selecionou-se, da literatura, a molécula média asfáltica proposta por De Souza<sup>5</sup>. O asfalteno, oriundo de RV's, com fórmula mínima  $C_{124}H_{132}N_2O_2S$ , do mesmo tipo obtido na literatura<sup>5</sup>, foi extraído pelo método Calemma<sup>7</sup> através da lavagem exaustiva, a refluxo, com heptano, com controle da presença de maltenos por espectroscopia UV-Visível. Após esta extração foi solubilizado com tolueno e filtrado, para a separação dos carbóides e seco. O espectro IV-TF com deconvolução, desse asfalteno, foi obtido por reflectância difusa no Espectrofotômetro Bomem, modelo MB102, com detector DTGS IV-TF.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Foram selecionados compostos organo sulfurados como: compostos tiofênicos, sulfetos cíclicos, tioeteres e mercaptans, como pode ser visto na figura 1. Em seguida, obteve-se os espectros IV experimentais e teóricos dos organo sulfurados selecionados. Os espectros IV teóricos foram obtidos utilizando-se o método Ab initio 6-31G (d), por apresentar melhor resolução para a identificação da transição vibracional da ligação C-S, comparativamente com os espectros IV experimentais. Para os espectros experimentais foram feitas deconvoluções. Esta técnica decompõe, em gaussianas, a curva envelope do espectro experimental,

através de cálculos estatísticos, embutidos no software utilizado (Grams/Al 7.01). Cada gaussiana obtida possui uma frequência correspondente à transição vibracional da ligação C-S. Isto permite identificar no espectro experimental, de forma eficiente, a frequência correspondente ao espectro teórico.

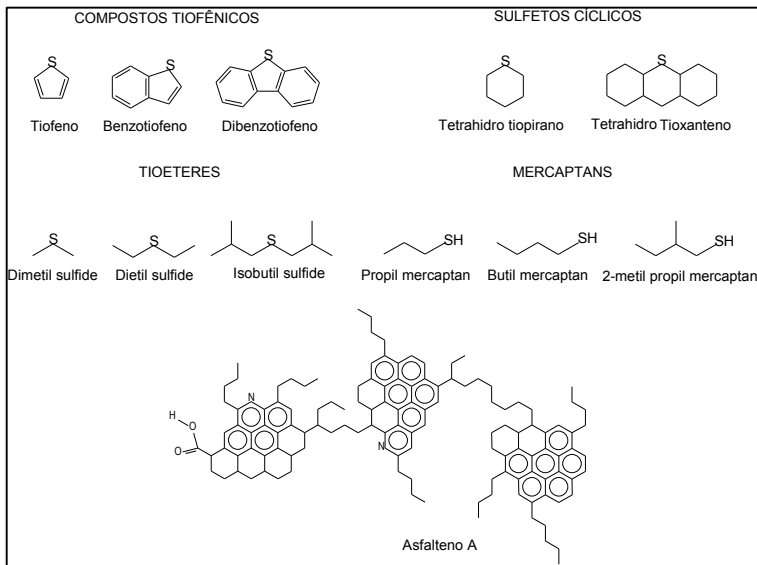


Figura 1 – Moléculas de organo sulfurados estudadas e Asfalteno A<sup>5</sup>.

#### 4.1. DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA

Procedeu-se a análise de cada espectro teórico de IV, dos organo sulfurados selecionados, com o objetivo de identificar as frequências relacionadas às transições vibracionais da ligação C-S e posteriormente correlacioná-las com o espectro experimental correspondente.

Para melhor elucidação da metodologia utilizada, selecionou-se, dentre as diversas variedades funcionais de enxofre orgânico, dois compostos de grupos distintos: Tiofeno (enxofre tiofênico) e TetrahidroTioxanteno (sulfeto cíclico), descrevendo as etapas de análise dos espectros de IV teórico e experimental. A metodologia que será descrita a seguir foi aplicada a todos

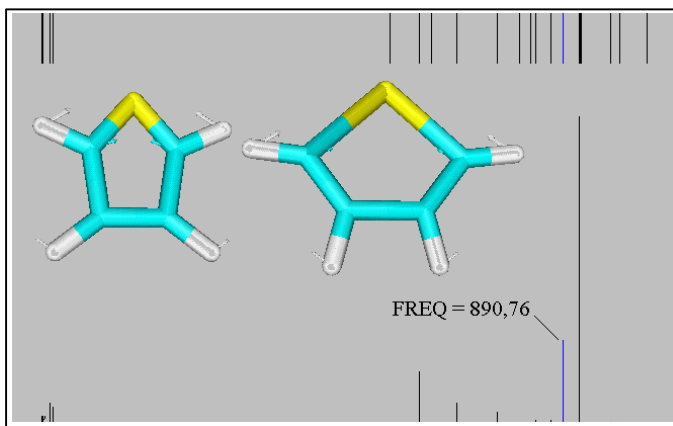
os demais organo sulfurados estudados e ao asfalto selecionado para aplicação do método.

#### **4.1.1. IDENTIFICAÇÃO DAS TRANSIÇÕES VIBRACIONAIS C-S PARA O TIOFENO E TETRAHIDRO TIOXANTENO.**

Com a análise do espectro IV teórico, identificou-se as transições vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-S do tiofeno e tetrahidro tioxanteno – tabela 1.

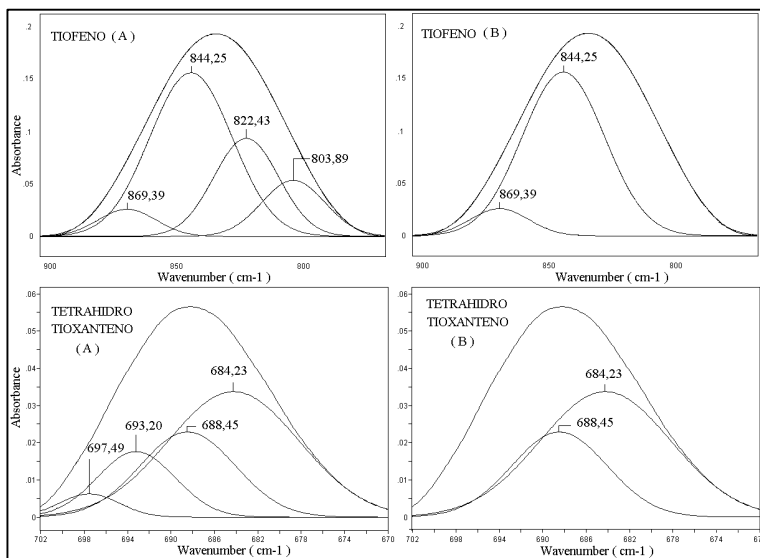
A identificação de tais vibrações no espectro teórico é feita através da análise visual na janela de saída do espectro, calculado com uso do Hyperchem 7.0, conforme pode ser visto na Fig.1. Nesta Fig. 1 as linhas verticais representam as intensidades relativas às freqüências de transições vibracionais. Ao selecioná-las, uma a uma, as correspondentes ligações moleculares se movimentam diferentemente, uma vez que cada freqüência corresponde a um tipo de vibração entre as ligações que constituem a molécula (C-C, C-H, C-S).

Dessa forma, foi possível identificar as duas transições vibracionais de estiramento da ligação C-S: simétrico e assimétrico, com elucidação das freqüências em que cada uma ocorre.



**Figura 2: Resultado do espectro teórico para o tiofeno – Estiramento simétrico da ligação C-S.**

Após a identificação das frequências teóricas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-S e aplicação do fator de correção<sup>6</sup> de 0.9135 para tais frequências, foi possível correlacioná-las com o espectro experimental com uso da técnica de deconvolução - figura 2. Assim, com a deconvolução dos espectros experimentais, identificou-se as frequências de estiramento da ligação C-S do tiofeno e tetrahydro tioxanteno, relacionando-as com as encontradas teoricamente. O resultado é apresentado na tabela 1.



**Figura 3: Espectros experimentais com deconvolução de Tiofeno e TetrahydroTioxanteno**

A – Conjunto total de gaussianas resultantes da deconvolução ; B – Gaussianas com frequências de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-S, identificadas com o auxílio do espectro teórico.

**Tabela 1: Resultados das análises dos espectros teórico e experimental – Identificação das transições vibracionais da Ligação C-S .**

TIOFENO - Frequências cm <sup>-1</sup>					
Estiramento Ligação C-S	Teóricas*	Teórico Corrigido <sup>a</sup> 6-31G (d) - HF 0.9135 **	Experimentais <sup>b</sup>	( b-a ) <sup>c</sup>	(c/b)x100 %
Simétrico	890.76	813.71	869.39	55.68	<b>6.40</b>
Assimétrico	952.73	870.32	844.25	-26.07	<b>-3.09</b>
TETRAHIDRO TIOXANTENO - Frequências cm <sup>-1</sup>					
Estiramento Ligação C-S	Teóricas*	Teórico Corrigido <sup>a</sup> 6-31G (d) - HF 0.9135 **	Experimentais <sup>b</sup>	( b-a ) <sup>c</sup>	(c/b)x100 %
Simétrico	750.28	685.38	684.2	-1.15	<b>-0.17</b>
Assimétrico	751.80	686.77	688.5	1.68	<b>0.24</b>

\* Frequências teóricas calculadas pelo Hyperchem 7.0; \*\* A. P. Scott e L. Radom<sup>6</sup>

De acordo com a tabela 1, os percentuais encontrados com relação às frequências, teóricas e experimentais, simétrica e assimétrica, estão abaixo de 10 %. Essas porcentagens foram consideradas aceitáveis para o escopo do trabalho. Dessa forma, a metodologia descrita foi aplicada a todos os organo sulfurados estudados como pode ser visto na Tabela 2.

**Tabela 2: Identificação das transições vibracionais da ligação C-S nos organo sulfurados estudados.**

Tipo de Frequência	Compostos tiofênicos			
	Estiramento Ligação C-S	Frequências (cm <sup>-1</sup> )		
		Tiofeno	Benzotiofeno	Dibenzotiofeno
Teórica Corrigida <sup>a</sup>	Simétrico	813.72	704.09	702.32
	Assimétrico	870.32	785.55	702.09
Experimental <sup>b</sup>	Simétrico	869.39	722.36	696.30
	Assimétrico	844.25	750.28	693.06
[( b-a)/ b]x100 (%)	Simétrico	<b>6.40</b>	<b>2.53</b>	<b>-0.86</b>
	Assimétrico	<b>-3.09</b>	<b>-4.70</b>	<b>-1.30</b>

Sulfetos Cíclicos					
		Tetrahidro tiopirano	Tetrahidro Tioxanteno		
Teórica Corrigida <sup>a</sup>	Simétrico	642.56	685.38		
	Assimétrico	681.39	686.77		
Experimental <sup>b</sup>	Simétrico	658.82	684.23		
	Assimétrico	664.05	688.45		
[( b-a)/ b]x100 (%)	Simétrico	<b>2.47</b>	<b>-0.17</b>		
	Assimétrico	<b>-2.61</b>	<b>0.24</b>		
Tioeteres					
		Dimetil Sulfide	Dietil Sulfide	Isobutil Sulfide	
Teórica Corrigida <sup>a</sup>	Simétrico	688.92	697.80	743.00	
	Assimétrico	746.79	696.58	690.09	
Experimental <sup>b</sup>	Simétrico	686.21	683.53	742.69	
	Assimétrico	691.97	677.25	732.77	
[( b-a)/ b]x100 (%)	Simétrico	<b>-0.39</b>	<b>-2.09</b>	<b>-0.04</b>	
	Assimétrico	<b>-7.92</b>	<b>-2.85</b>	<b>5.82</b>	
Mercaptans					
		Butanotiol	2-metil butanotiol	Propanotiol	
Teórica Corrigida <sup>a</sup>	C-S	737.05	730.50	726.45	
Experimental <sup>b</sup>	C-S	755.61	707.15	718.34	
[( b-a)/ b]x100 (%)	C-S	<b>2.46</b>	<b>-3.30</b>	<b>-1.13</b>	

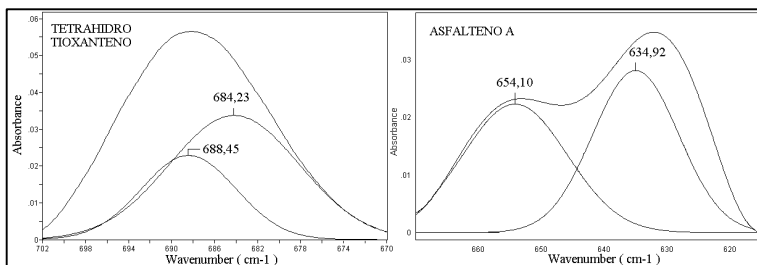
Para os organossulfurados estudados, a diferença percentual máxima obtida com a relação entre os tratamentos teórico e experimental, da ligação C-S, é de 6.4% para os estiramentos simétricos e de -7.9% para os assimétricos. Esse resultado confirma a compatibilidade entre as frequências experimental e teórica.

## 4.2. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM ESTRUTURA MÉDIA DE ASFALTO BRASILEIRO.

Após a identificação das frequências de transição vibracional da ligação C-S dos organo sulfurados estudados, a metodologia proposta foi aplicada em asfalto brasileiro visando a identificação do tipo de enxofre orgânico constitutivo de sua molécula média. Para isso, relacionou-se o espectro IV-



TF experimental do asfalto em estudo com os espectros IV experimentais das variedades de enxofre orgânico estudadas, selecionando aquelas que apresentavam frequência de transição da ligação C-S mais próxima do encontrado no espectro experimental do asfalto. O grupo dos sulfetos cíclicos foi o que apresentou melhor compatibilidade das transições vibracionais C-S em relação às demais variedades de enxofre orgânico, com destaque para a espécie tetrahydro tioxanteno. Comparando os espectros experimentais, com deconvolução, do asfalto com o tetrahydro tioxanteno, observou-se boa correlação entre as transições vibracionais da ligação C-S – figura 3.



**Figura 4 – Espectros experimentais com deconvolução: Tetrahydro Tioxanteno e Asfalto A.**

Com os resultados acima descritos, define-se como hipótese, que o enxofre orgânico constitutivo da estrutura asfáltica estudada, está na forma de tetrahydro tioxanteno. Para validação dessa hipótese, foi introduzido o enxofre orgânico como tetrahydro tioxanteno na molécula média de asfalto brasileiro proposta por De Souza<sup>5</sup>. Procedeu-se, então, cálculos de modelamento de espectro infravermelho. A seguir, foi aplicada a metodologia descrita para identificação da transição vibracional da ligação C-S no asfalto. O resultado é apresentado nas tabelas 3 e 4.

**Tabela 3: Correlação teórica e experimental entre as frequências do asfalto A (com enxofre na forma de tetrahydro tioxanteno) e tetrahydro tioxanteno.**

Correlação Teórica		
Composto	Estiramento da ligação C-S	Frequências (cm <sup>-1</sup> )
Asfalto A <sup>c</sup>	Simétrico	805,06
	Assimétrico	745,19
Tetrahydro tioxanteno <sup>d</sup>	Simétrico	750,28
	Assimétrico	751,80
[(Freq d-Freq c)/Freq d]x100 (%)	Simétrico	<b>-7,30</b>
	Assimétrico	<b>0,88</b>
Correlação experimental		
Composto	Estiramento da ligação C-S	Frequências (cm <sup>-1</sup> )
Asfalto A <sup>c</sup>	Simétrico	654,10
	Assimétrico	634,92
Tetrahydro tioxanteno <sup>d</sup>	Simétrico	684,23
	Assimétrico	688,45
[(Freq d-Freq c)/Freq d]x100 (%)	Simétrico	<b>4,40</b>
	Assimétrico	<b>7,78</b>

**Tabela 4: Aplicação da metodologia em asfalto brasileiro – Relação entre as frequências teóricas e experimentais do Asfalto A.**

Asfalto A		
Tipo de frequência	Estiramento da ligação C-S	Frequências (cm <sup>-1</sup> )
Teórica Corrigida <sup>a</sup>	Simétrico	735.42
	Assimétrico	680.73
Experimental <sup>b</sup>	Simétrico	654.10
	Assimétrico	634.92
[(b-a)/ b]x100 (%)	Simétrico	<b>-12.43</b>
	Assimétrico	<b>-7.22</b>

Os resultados da correlação teórica entre asfalto e tetrahydro tioxanteno, com a diferença percentual máxima de -7.30%, e experimental com máximo de 7.78% (tabela 3) sustentam a hipótese da presença do enxofre na molécula média do asfalto sob a forma de tetrahydro tioxanteno. Com base nessas correlações, a diferença percentual das frequências teórica e

experimental do asfalteno A (tabela 4) com variação de  $-7.22\%$  a  $-12\%$  pôde ser considerada razoável. A aplicação do método proposto em estruturas asfálticas mostrou-se eficiente: o espectro teórico da molécula média do asfalteno A, com enxofre na forma de tetrahydro tioxanteno, é compatível com seu espectro experimental.

## 5. CONCLUSÃO

A metodologia proposta para caracterização de compostos como: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tioeteres e sulfetos cíclicos, com o estudo dos respectivos espectros de IV-TF teórico mostrou-se eficiente na identificação dos organo sulfurados que fazem parte da estrutura de moléculas médias de asfaltenos.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1- Yin, C. and Xia, D. Fuel, 80, 607-610 (2001)
- 2- Thomson, J. S.; Green, J. B. and McWilliam, T. B. Energy & Fuels, 11, 909-914 (1997)
- 3- F.Hipler, R.A Fischer, M. Winter, N-H ---S hydrogen bonding in 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole. Synthesis and crystal structures of mercapto functionalised 1,3,4-thiadiazoles, Journal of molecular structure 658 (2003) 181,183
- 4- <http://spectra.galactic.com/SpectraOnline>.
- 5- De Souza, W. F.; Kondo, T.; Sato, S.; Matsumura, A.; Saito, I.; MD-MM Investigation on the Affinity between Solvents and Asphaltenes; Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltene & Wax Deposition, ISCOF' 99, 1999, November, Mexico.
- 6- J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, and L. Radom, *Israel J. Chem.* **33**, 345-350 (1993).
- 7- Neugebauer, J.; Reiher, M.; Kind, C.; Bern, A. H.; Journal of Computational Chemistry, 23, 9, 895-902 (2002).

