

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DE METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEOS NACIONAIS

Flávio C. Albuquerque¹, Roberta H. Cintra¹,
Mônica T. Silva¹, Cláudia Maria S. Braga¹, Ana Paula O. Silva¹, Gecilaine H. Andrade¹,
Bruno R. Moura¹, Rosana C. L. Pereira¹, Regina Célia L. Guimarães¹, Priscilla N. Silva²

¹ Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello –
PETROBRAS/CENPES, Av. Um, s/n – Quadra 7, Cidade Universitária, CEP.: 21949-900,
Rio de Janeiro, RJ, albqq@petrobras.com.br

² Fundação Gorceix

Resumo – Este trabalho apresenta os resultados obtidos na investigação de metodologias mais seletivas para determinação de ácidos naftênicos nos petróleos nacionais. A estratégia escolhida envolve o isolamento destes ácidos por extração em fase sólida (SPE) e a subsequente análise dos extratos por espectroscopia no infravermelho (IV) e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A partir da absorbância do extrato no IV em torno de 1710 cm^{-1} , determina-se o número de acidez naftênica (NAN), análogo ao número de acidez total (NAT, método ASTM D 664) mas que se atem somente aos ácidos naftênicos. As extrações foram realizadas em cartuchos de SPE empacotados com um trocador de ânions forte: cloreto de trimetil-propil-amônio-sílica (SAX). Verificou-se que os cartuchos contendo SAX permitem recuperações próximas de 100% dos ácidos naftênicos, conforme atestam os resultados de NAN de um petróleo enriquecidos com uma mistura de ácidos naftênicos comercial, e a comparação do NAN de diversos petróleos com os respectivos valores de NAT. Os extratos de ácidos naftênicos foram em seguida analisados por HPLC, cujas condições foram desenvolvidas de tal forma que a separação ocorresse por força ácida. Isto foi demonstrado pela separação de vários padrões de ácidos carboxílicos segundo as respectivas constantes de dissociação (pKa) ou as respectivas corrosividades, obtidas na literatura. Extratos de ácidos de diversos petróleos nacionais e estrangeiros foram analisados e mostraram curvas de distribuição de corrosividade, tomadas diretamente a partir do cromatograma, semelhantes entre si. Apenas dois petróleos contêm ácidos naftênicos intrinsecamente mais corrosivos.

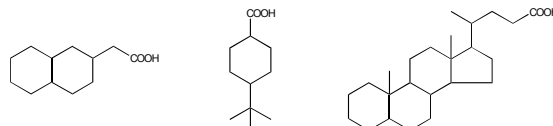
Palavras-Chave: petróleo; ácidos naftênicos; extração em fase sólida; cromatografia líquida

Abstract – New methodologies for determination of naphthenic acids in Brazilian crudes are presented. These acids were isolated by solid phase extraction (SPE) using a strong anion exchanger (SAX). Recoveries of acids around 100% were observed with SPE cartridges packed with SAX, as determined by the extraction of a low acidity crude oil spiked with a commercial naphthenic acids mixture. A method for the determination of the so called naphthenic acidity number (NAN) was developed, based on IR spectroscopic analysis of the extracts. NAN values correspond to 70-80% of TAN (total acidity number) values for most of the crude oils. The naphthenic acids extracts were also analyzed by a new HPLC methodology capable of separating these compounds according their acid strength. This was demonstrated by comparing the retention time and the dissociation constant, or the corrosivity, of some selected carboxylic acids. The chromatograms were assumed to be corrosivity distributions of the naphthenic acids. Except for two crudes, which appear to contain relatively stronger naphthenic acids, the corrosivity distribution of the acids of all the other samples was quite similar.

Keywords: crude oil; naphthenic acids; solid phase extraction; liquid chromatography

1. Introdução

Ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos presentes no petróleo. Integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes (Qian et al., 2001), sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades $-\text{CH}_2-$. São ácidos naftênicos, por exemplo:



Dependendo da origem do petróleo podem existir ácidos carboxílicos de cadeia aberta ou contendo anéis aromáticos.

Os ácidos naftênicos são os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino do petróleo. O número de acidez total (NAT, ASTM D 664) é uma medida internacionalmente aceita do conteúdo de ácidos totais do petróleo. Estima-se que cada unidade de NAT corresponda a uma depreciação de US\$ 0.50 no valor de mercado do petróleo, independentemente de outros fatores. Por outro lado, correlações entre taxa de corrosão de petróleos e respectivos NAT são geralmente pobres, indicando que o conteúdo total de ácidos não é o único parâmetro a ser considerado. A existência de petróleos depreciados no mercado internacional em função do NAT elevado, sem que isto de fato resulte em taxas de corrosão acentuadas, abre a perspectiva de aquisição dos chamados “crus de oportunidade”. A correta identificação destes crus dependerá da habilidade do refinador em prever a real taxa de corrosão que estará sujeitando suas unidades ao processá-lo. No caso de uma empresa integrada, como a Petrobras, ainda há a vantagem adicional de se alocar petróleos nacionais ou importados eventualmente ácidos da maneira mais adequada em função do parque de refino.

É sabido que o ensaio de determinação do NAT é sujeito a interferentes. Suspeita-se que ácidos muito mais fracos que os naftênicos sejam também quantificados, fazendo com espécies não-corrosivas sejam somadas ao NAT. Além disso, investigações recentes mostram que existe uma relação entre a estrutura molecular do ácido naftênico e a sua corrosividade (Slavcheva et al., 1998, Lewis et al., 1999). Via de regra, ácidos com a carboxila impedida estericamente, ou de maior peso molecular, são menos corrosivos. Isto aponta a necessidade de se conhecer mais a fundo a composição dos ácidos naftênicos do petróleo, como fizeram por exemplo Tomczik et al. (2001), Qian et al. (2001) e Hsu et al. (2000), que utilizaram espectrometria de massas associadas a técnicas de ionização suave. Nestes trabalhos, no entanto, não é demonstrada nenhuma tentativa de se relacionar estruturas molecular e respectivas taxas de corrosão. Soma-se a isso o fato de algumas das técnicas empregadas envolverem equipamentos caros e de operação complexas demais para um acompanhamento rotineiro dos ácidos de petróleos e suas correntes.

Diversos estudos encontrados na literatura empregam a extração em fase sólida (SPE) no isolamento de ácidos naftênicos do petróleo (Mediaas et al., 2003, Jones et al., 2001, Qian et al., 2001, Hsu et al., 2000). As vantagens são as relativas praticidade e seletividade de extração, bem como as boas recuperações alcançadas. Extratos de ácidos naftênicos “limpos” permitem que se explore a seletividade da espectroscopia no infravermelho na obtenção de um parâmetro para medição da acidez total do petróleo que seja menos sujeito a interferentes que o NAT. Além disso, servem de etapa inicial dos trabalhos subsequentes de caracterização desta fração.

Em Green (1986) é demonstrado que é possível separar os compostos heteroatômicos do petróleo segundo o seu caráter ácido. Partindo-se deste princípio, buscou-se desenvolver uma metodologia por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), específica para ácidos carboxílicos, cuja seletividade de separação fosse a respectiva força ácida. A aplicação desta nova metodologia a extratos de ácidos naftênicos de petróleos permitiu comparar a corrosividade intrínseca destes ácidos, mesmo sem determinação estrutural.

2. Parte Experimental

2.1. Amostras, Padrões e Reagentes

Foram selecionadas amostras de petróleos nacionais e estrangeiros, além de frações destiladas de um petróleo. Estas amostras têm NAT de 0,68 mgKOH/g a 10,28 mgKOH/g, representando portanto uma faixa ampla de acidez.

Uma mistura purificada de ácidos naftênicos (Eastman, NAT = 220 mgKOH/g) foi empregada na calibração do espectrofotômetro de infravermelho e no preparo de amostras de petróleo com conteúdo de ácidos naftênicos conhecido. A mistura de ácidos foi adicionada a um petróleo com baixa acidez (NAT = 0,1 mgKOH/g) de forma a produzir misturas de NAT nominal desejado.

Padrões de ácidos carboxílicos com corrosividade ao ferro determinada por Lewis et al. (1999) foram fornecidos pela Aldrich. São eles: ácido ciclohexano-carboxílico (98%), ácido 1-metil-1-ciclohexano-carboxílico (99%), ácido ciclopentil-acético (97%), ácido ciclohexano-propionílico (99%) e ácido dicitlohexil-acético (99%). Outros padrões de ácidos adquiridos na Aldrich foram ácido malônico (99%), ácido 2,6-dimetil-benzóico (97%) e ácido

1-adamantano-carboxílico (99%). Outros ácidos carboxílicos empregados foram ácido benzóico (fabricante e pureza indeterminados), ácido esteárico (ácido octadecanóico, Carlo Erba, 95%), ácido capróico (ácido hexanóico, Sigma, min. 99%), ácido caprílico (ácido octanóico, Sigma, 99%) e ácido cáprico (ácido decanóico, Sigma, 99%). Além dos ácidos, no desenvolvimento da separação foi usado também 2,3-dimetil-fenol (Aldrich, 97%).

Somente solventes com pureza apropriada para cromatografia líquida foram utilizados. Todos os reagentes inorgânicos empregados foram em grau PA.

2.2. Extração em Fase Sólida e Determinação do NAN

Cartuchos de troca aniônica para extração em fase sólida da Waters, modelo Sep-Pak Vac Accell Plus QMA (doravante denominados “cartuchos SAX”) foram utilizados. O procedimento de extração é igual ao empregado por Jones et al. (2001), com algumas modificações: i. percolação de 40 mL de hexano, para ativação; ii. admissão da amostra; iii. percolação, em sequência, de 80 mL de hexano e 80 mL de diclorometano (ambos Mallinckrodt), para a remoção dos hidrocarbonetos e outros compostos não-ácidos; iv. percolação de 55 mL de metil-tert-butil-éter (MTBE, Vetec) contendo 2%v/v de ácido fórmico (Tedia, 95% m/m), para a eluição dos ácidos naftênicos. Em seguida, o solvente do extrato de ácidos é evaporado até peso constante do resíduo, retomado e avolumado em n-heptano (Vetec).

Espectros de infravermelho dos extratos foram obtidos no espectrofotômetro Avatar 360 FT-IR ESP, da Thermo Nicolet. Para a determinação do número de acidez naftênica (NAN), primeiramente é lida a absorbância em torno de 1710 cm^{-1} , comprimento de onda correspondente ao estiramento da carbonila de ácido. A concentração de ácidos naftênicos é então obtida a partir de uma curva de calibração construída com soluções da mistura de ácidos naftênicos Eastman diluída a diferentes concentrações em n-heptano. A concentração é, por fim, convertida para mgKOH/g, de forma que resulte em valores comparáveis ao do respectivo NAT.

2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Foi empregado um sistema de HPLC da Waters, modelo 2695, composto de amostrador automático, bomba com capacidade para gradiente de até quatro solventes e forno de colunas. Dois detectores foram utilizados em série: um de ultravioleta por arranjo de diodos (Waters, modelo 996) (UV), e o outro de espalhamento de luz evaporativo (Alltech Associates, modelo ELSD 2000) (ELSD).

A metodologia de separação dos ácidos foi desenvolvida usando uma ou duas colunas de sílica (Adsorbosil, Alltech Associates, 250 mm x 4,6 mm, 10 μm). A fase móvel foi constituída por hexano e MTBE, em condições isocráticas e em fluxo de 1,0 mL/min. A investigação das condições de análise foi orientada à obtenção da separação de padrões de ácidos carboxílicos de acordo com a acidez ou corrosividade, com máxima resolução entre eles. O volume de injeção foi 10 μL .

3. Resultados e Discussão

3.1. Extração em Fase Sólida: Recuperação e Capacidade do Cartucho

Além de seletivo, o processo de extração deve garantir recuperações de ácidos naftênicos próximas de 100%. Isto depende da escolha adequada dos eluentes e respectivos volumes, em relação à massa de adsorvente. Além disso, o adsorvente tem uma capacidade finita de troca de ânions, o que significa que possui um limite quanto ao número de moles de carboxilas que é capaz de reter. Estes dois aspectos foram avaliados extraíndo-se quantidades diferentes de alguns petróleos com cartuchos contendo a mesma massa de adsorvente e comparando-se os NANs obtidos e os NATs. Os resultados podem ser encontrados na Figura 1, onde se nota que as razões NAN/NAT tendem a se estabilizar para valores abaixo de 0,003 miliequivalente-grama de ácido naftênico por grama de adsorvente, dadas as condições de eluição descritas anteriormente. Para o petróleo enriquecido com ácidos naftênicos da Eastman, observa-se que o NAN chega a 95% do NAT nominal ao se usar uma relação de 0,003 mEq de ácidos / g de adsorvente. Acredita-se que os 5% restantes sejam perdidos na etapa de evaporação de solvente MTBE / ácido fórmico 2%v/v.

3.2. Determinação do NAN de Petróleos

Na Tabela 1 são apresentados os valores de NAN obtidos para diversos petróleos usando cartucho SAX. Na tabela também estão presentes os respectivos NATs e as razões NAN / NAT. Conforme esperado, todos os valores de NAN foram menores que os respectivos NATs. Com exceção dos petróleos PET02, PET05 e PET06, a relação NAN / NAT observada ficou entre 70 e 84%. Estes números indicam que os ácidos naftênicos estão sendo extraídos com ótima recuperação. Os petróleos PET02, PET05 e PET06 provavelmente contêm interferentes do método ASTM D664 numa proporção maior que os demais.

3.3. Separação de Ácidos Naftênicos Segundo a Corrosividade por HPLC

A estratégia escolhida para o desenvolvimento da análise envolveu inicialmente a injeção de padrões de ácidos carboxílicos, a qual tinha por objetivos estabelecer a região de tempo de retenção onde eluiriam os ácidos naftênicos e obter evidências de que a separação que estava sendo desenvolvida era correlacionada com a acidez e/ou corrosividade. O cromatograma de um destes padrões é apresentado na Figura 2, ao lado do respectivo espectro de ultravioleta. Ácidos carboxílicos alifáticos têm máximo de absorvidade entre 200 nm e 220 nm, região do ultravioleta muito sujeita a

interferentes, e são detectados com baixa sensibilidade. Por estes motivos, foi feita a opção por um sistema de detecção UV e ELSD em série. Além disso, a resposta do detector ELSD é tida como insensível à estrutura molecular de substâncias não-voláteis.

Na Tabela 2 estão listados alguns dos padrões analisados, juntamente com os respectivos tempos de retenção, estruturas e dados relativos à acidez, como constantes de dissociação ou corrosividades. Percebe-se que, a despeito das várias estruturas dos ácidos carboxílicos em questão, todos eluem numa janela de tempo menor que 5 min. Ainda assim, a eluição se dá de acordo com a acidez ou a corrosividade do ácido.

Os extratos de ácidos dos diversos petróleos selecionados foram analisados no sistema de HPLC nestas mesmas condições de separação, cujos cromatogramas no detector ELSD encontram-se superpostos nas Figuras 3 e 4. Como a concentração de ácidos naftênicos totais varia de petróleo para petróleo, isto se reflete na intensidade de cada cromatograma. Com pode-se notar, nestes cromatogramas não existem picos, mas bandas representativas da coeluição dos inúmeros ácidos naftênicos diferentes contidos nos extratos. Entretanto, a coeluição não significa que a separação não esteja ocorrendo em conformidade com o demonstrado na Tabela 2. Nas bandas estão presentes ácidos progressivamente mais fortes (ou corrosivos), de tal forma que os cromatogramas representam distribuições dos ácidos naftênicos por corrosividade.

Com exceção de dois petróleos, todos os demais têm distribuições muito semelhantes, o que implica que estes ácidos têm, em média, corrosividades intrínsecas também semelhantes. As distribuições dos ácidos de PET06 e PET10 são deslocadas para tempos de retenção maiores, indicando que estes petróleos contêm ácidos naftênicos intrinsecamente mais reativos ao ferro que os demais. Este comportamento reforça as evidências que a concentração de ácidos naftênicos totais não é o único fator relativo à composição a comandar a intensidade do processo corrosivo.

Tabela 1. Números de acidez naftênica e total de vários petróleos.

Petróleo	NAN, mgKOH/g	NAT, mgKOH/g	NAN/NAT %
PET01	0,59	0,77	77
PET02	0,86	1,43	61
PET03	0,54	0,74	73
PET04	0,48	0,68	70
PET05	0,45	0,75	60
PET06	0,87	1,77	49
PET07	1,67	2,04	82
PET08	2,58	3,70	70
PET09	2,83	3,38	84
PET10	1,69	2,08	81
PET11	3,36	4,19	80
PET12	8,63	10,28	84
PET13	7,76	9,80	79

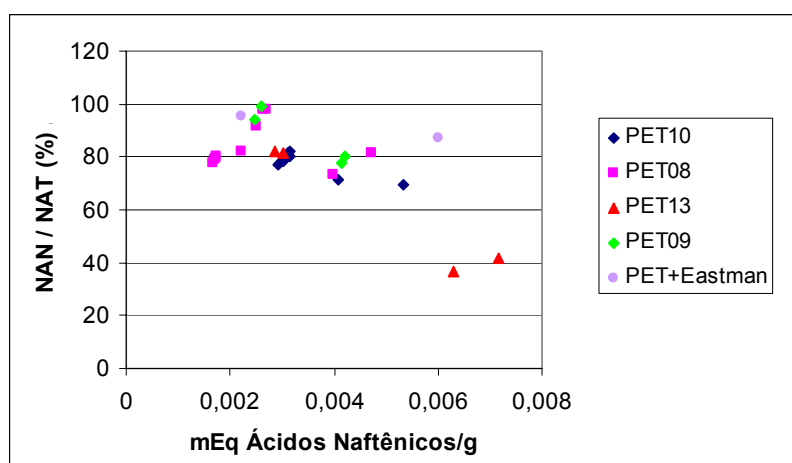


Figura 1. Recuperação de ácidos naftênicos nas extrações de alguns petróleos (%NAN/NAT) em função do número de miliequivalentes-grama de ácidos por grama de adsorvente.

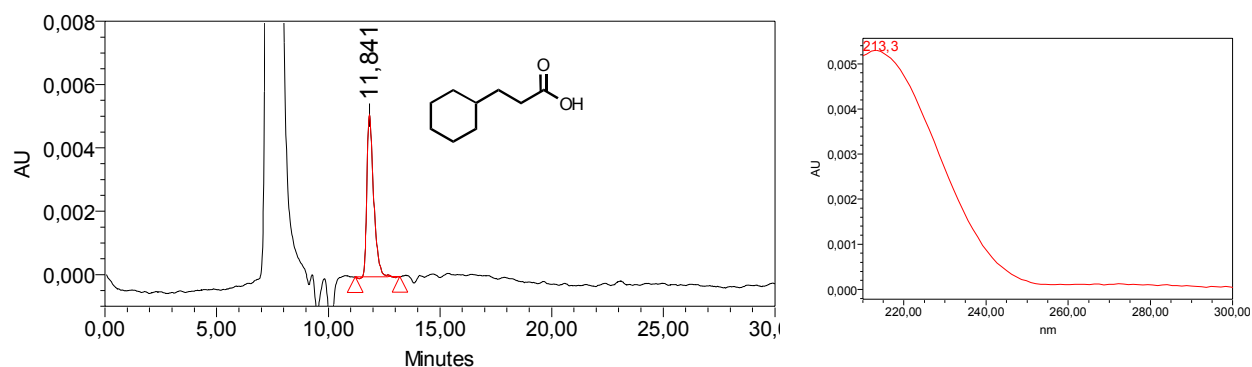


Figura 2. Cromatograma de HPLC (UV @ 216 nm) e respectivo espectro de UV do ácido ciclohexil-propiónico (200 mg/L em hexano) nas condições de análise de ácidos naftênicos.

Tabela 2. Padrões de ácidos carboxílicos e respectivos dados de acidez e tempos de retenção em HPLC nas condições de análise de ácidos naftênicos.

Padrão	Estrutura	t _R , min	pK _a	Padrão	Estrutura	t _R , min	Corrosi- vidade (*)
Ácido benzóico		12,268	4,00	Ácido diciclohexil-acético		9,477	2,1
2,6-Dimetil-benzóico		11,921	—	1-Metil-ciclohexano-carboxílico		10,677	1,5
Ácido hexanóico		13,645	4,85	Ácido n-undecanóico		10,990	7,1
Ácido octanóico		11,607	4,89	Ácido ciclohexil-propiónico		11,841	12
Ácido decanóico		11,258	4,92	Ácido ciclohexano-carboxílico		12,258	12
Ácido esteárico		9,984	4,99	Ácido ciclopentil-acético		12,286	14

(*) mmFe.L/ano.mol; determinado por Lewis et al. (1999).

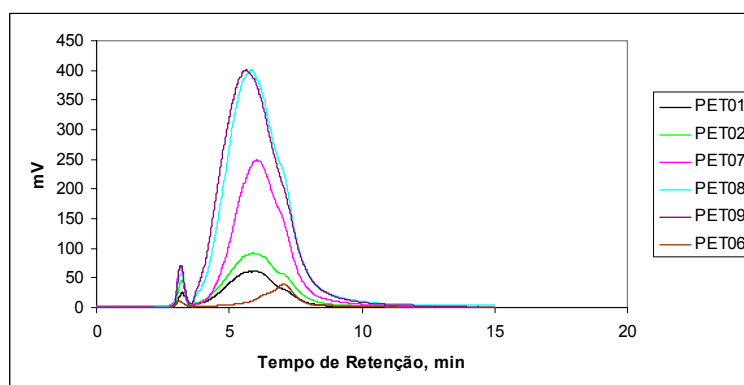


Figura 3. Cromatogramas superpostos (detector ELSD) de extratos de ácidos naftênicos de alguns petróleos, nas condições de análise de ácidos naftênicos.

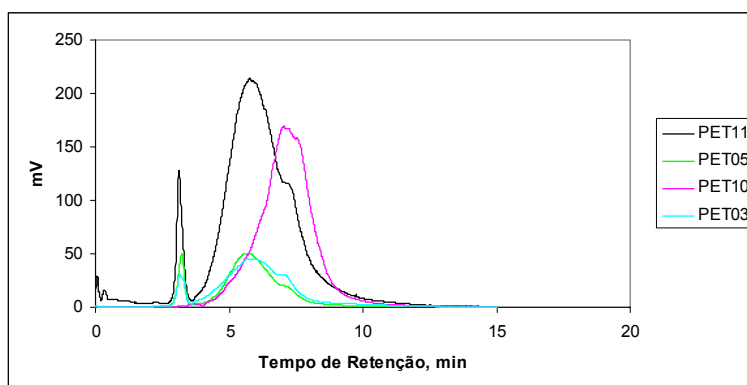


Figura 4. Cromatogramas superpostos (detector ELSD) de extratos de ácidos naftênicos de alguns petróleos, nas condições de análise de ácidos naftênicos.

4. Conclusões

A extração em fase sólida em meio não-aquoso, empregando adsorvente trocador de ânions, é uma técnica eficaz, seletiva e relativamente ágil de extração e isolamento de ácidos naftênicos do petróleo. A análise destes extratos por espectroscopia no infravermelho permite determinar o número de acidez naftênica (NAN) do petróleo, de natureza semelhante ao número de acidez total (NAT), porém menos sujeito a interferentes que o primeiro. Para a grande maioria dos petróleos analisados o NAN representou entre 70% e 85% do respectivo NAT, demonstrando que influência dos interferentes sobre o NAT é aproximadamente constante.

A técnica de HPLC, nas condições de análise desenvolvidas, se mostrou adequada à separação de ácidos carboxílicos segundo sua força ácida. Distribuições de ácidos naftênicos de diversos petróleos foram obtidas. A partir delas foi constatado que os ácidos de dois petróleos estudados são intrinsecamente mais fortes que os dos demais. É possível que o processamento destes dois petróleos resulte em taxas de corrosão maiores que as que seriam esperadas com base unicamente na concentração total de ácidos.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos a Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A por permitir a publicação deste trabalho.

6. Referências

- GREEN, J. B. Liquid chromatography on silica using mobile phases containing tetraalkylammonium hydroxides. I. General separation selectivity and behavior of typical polar compounds in fuels. *J. Chromatogr. A*, v. 358, p. 53-75, 1986.
- HSU, C. S., DECHERT, G. J., ROBBINS, W. K., FUKUDA, E. K. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy Fuels*, v. 14, n. 1, p. 217-223, 2000.
- JONES, D. M., WATSON, J. S., MEREDITH, W., CHEN, M., BENNETT, B. Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid-phase extraction. *Anal. Chem.* v. 73, n. 3, p. 703-707, 2001.
- LEWIS, K. R., DAANE, M. L., SCHELLING, R. Processing corrosive crude oils. *Corrosion '99* n. 377, 10 p. 1999.
- MEDIAAS, H., GRANDE, K. V., HUSTAD, B. M., RASCH, A., RUESLÄTTEN, H. G., VINDSTAD, J. E. The acid-IER method – a method for selective isolation of carboxylic acids from crude oils and other solvents. *SPE* n. 80404, 7 p., 2003.
- QIAN, K., ROBBINS, W. K., HUGUEY, C. A., COOPER, H. J., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* v. 15, n. 6, p. 1505-1511, 2001.
- SLAVCHEVA, E., SHONE, B., TURNBULL, A. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion '98* n. 579, 19 p., 1998.
- TOMCZYK, N. A., WINANS, R. E., SHINN, J. H., ROBINSON, R. C. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a Californian crude oil. *Energy Fuels*, v. 15, n. 6, p. 1498-1504, 2001.