

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Contribuição para a Análise de Derivados de Petróleo por Técnicas Eletroanalíticas. Determinação de Metais em Amostras de Asfaltenos e Gasolina.

AUTORES:

Myrna B. Guimarães¹, Glene H. R. Cavalcante¹, Antonio Carlos S. Ramos¹, Edmar P. Marques¹, Aldaléa L. B. Marques¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Maranhão (UFMA), CCET – DETQI e DEQUI
Núcleo de Estudos em Petróleo e Energia – NEPE
Lab. de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis –
LAPQAP.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5º PDPETRO.

Contribuição para a Análise de Derivados de Petróleo por Técnicas Eletroanalíticas. Determinação de Metais em Amostras de Asfaltenos e Gasolina.

Abstract

Numerous operational problems during oil production are related to the presence of heavy fractions, such as formation of solid phases, stabilization of emulsions, reversal of wettability and adsorption on various surfaces (tanks, equipment for processing oil, pipelines and storage tanks). The asphaltenes have deserved much attention because the implications of oil production, resulting in loss and increased costs of production. Polyaromatic due its characteristics, the asphaltenes may have in their chemical structures, heteroatoms and metals, this being the fraction with the greatest potential for formation of deposits. When this occurs in the deposition equipment to the oil refining is impaired due to low efficiency and damage. In general, the deposition increases the cost of operations. The technique of Atomic Absorption Spectrometry (AAS) is widely used although the introduction of direct products of oil may cause instability and enrichment of fuel in the flame. Only a small number of papers were found showing the application of electroanalytical methods to samples of asphaltenes. This paper presents an analytical study to the application of electroanalytical procedure for the determination of metals in samples of gasoline and asphaltenes C7I (insoluble in n-heptane), by anodic stripping voltammetry. There was a study in the acid digestion in microwave oven for a closed system. The method for extraction of asphaltenes followed the standard IP143/84. The samples were subjected to pre-treatment for wet, in microwave, because the complexity of them. To minimize the errors due to contamination of white, the handling of samples was done in chapel of laminar flow and all reagents (water and acids) were ultrapuros grade (Merck origin). The voltammetric response to the digested samples was considered good, both the resolution of voltammograms and the sensitivity (slope of analytical curve). For the sample of common gasoline, the main experimental parameters, optimized for the determination of metals were: (a) Cu (II): $t_{pre} = 30$ s; $E_i = -100$ mV; $E_f = +200$ mV, (b) Pb (II): $t_{pre} = 30$ s; $E_i = -700$ mV; $E_f = -200$ mV. For the sample of asphaltenes C7I (determination of metal ions Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II)), the parameters used were: $t_{pre} = 1200$ s; $E_i = -900$ mV; $E_f = +100$ mV. The Cd (II) was not detected in the samples studied, but an excellent response in the results obtained by adding standard mixed, containing the four ions studied [(Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II))]. This indicates clearly that the improved procedure is able to provide simultaneous determination of four metals. The validation of the procedure was carried out by comparing the obtained voltammetric results in Common Gasoline sample with AAS technique. The statistical evaluation was performed for accuracy and reproducibility. The following results were considered good and indicate that the procedure is analytically satisfactory: (a) Precision (RDS): Cu (II) = 4.07% and Pb (II) = 9.3% (b) Accuracy: The relative errors found between the two techniques (ASV and AAS) were: Cu (II) = 11.4% and Pb (II) = 22%.

Introdução

Metais em petróleo e derivados, mesmo em quantidades traço, catalisam reações de oxidação destes produtos, comprometendo a sua qualidade final. É bem conhecido que inúmeros problemas operacionais durante a produção de petróleo estão relacionados com a presença de frações pesadas, tais como: formação de fases sólidas, estabilização de emulsões, reversão da molhabilidade e adsorção sobre as diversas superfícies em contato com o petróleo (reservatórios, equipamentos durante o processamento do óleo, tubulações e tanques de armazenamento). Os asfaltenos têm merecido muita atenção devido às implicações negativas causadas pela formação de fases sólidas. A depender da extensão da deposição pode ocorrer um sério comprometimento da produção, por exemplo, pela corrosão de equipamento e bloqueio parcial ou total de uma tubulação durante o escoamento. Além disso, informações sobre a concentração de metais em petróleos e seus derivados são de interesse para estudos ambientais, as refinarias são grandes geradoras de

poluição, elas consomem grandes quantidades de água e de energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição, além da emissão de espécies metálicas na atmosfera durante a queima dos derivados do petróleo. A presença de metais na gasolina catalisa reações paralelas de oxidação que podem acarretar na formação de goma. O alto teor de goma em gasolinas automotivas pode causar depósitos na bomba e sistemas de alimentação, além de entupimentos no bico injetor e nas válvulas de admissão de veículos [1].

As técnicas mais utilizadas para a determinação de metais são: espectrometria de emissão atômica, cromatografia, espectrometria UV-visível, espectrometria de fluorescência, métodos Eletroquímicos (voltametria e polarografia) e espectrometria de absorção atômica [2] em chama ou atomização eletrotérmica (forno de grafite). A técnica Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) é muito usada para a determinação de baixas concentrações de elementos, consiste na acumulação de espécies metálicas reduzidas sobre a superfície pela aplicação de uma redução do potencial de um intervalo pré-estabelecido do eletrodo de trabalho. E subsequente potencial de varredura de oxidação, sendo obtida uma corrente anódica resultante da dependência linear com a concentração de metais, o que representa um amplo leque de análises.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta o aprimoramento de um procedimento eletroanalítico para a determinação de metais em amostras de gasolina e asfaltenos C7I (insolúvel em n-heptano), por Voltametria de Redissolução Anódica (VRA), como continuação dos estudos desenvolvidos neste laboratório [3-4]. A exatidão dos resultados foi avaliada com as amostras de gasolina, através da comparação dos resultados voltamétricos com os obtidos pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica, com forno de grafite (EAA-FG).

Metodologia

Reagentes e Soluções

- *Asfaltenos*

Os reagentes utilizados para a digestão de asfaltenos C7I (insolúveis em n-heptano) em microondas por sistema fechado foram: ácido nítrico 65%, peróxido de hidrogênio 30%. A solução padrão dos metais cobre, chumbo, cádmio e zinco utilizados como solução de calibração nas medidas voltamétricas eram de concentração de 1000,0 mg L⁻¹. A partir dessas soluções foram efetuadas as diluições necessárias. O eletrólito suporte utilizado na técnica VRA foi o cloreto de lítio. Para a formação do filme de mercúrio utilizado como eletrodo de trabalho utilizou-se uma solução de mercúrio 4,98x10⁻³ mol L⁻¹.

- *Gasolina*

Os reagentes utilizados na digestão ácida por via úmida em sistema de refluxo da amostra de gasolina tanto para EAA-FG como para VRA foram: ácido nítrico 65%, ácido perclórico 70%. A solução padrão dos metais cobre e chumbo utilizados como solução de calibração nas medidas voltamétricas e espectrométricas foram soluções dos metais 1000,0 mg L⁻¹. A partir dessas soluções foram efetuadas as diluições necessárias. Todas as soluções foram preparadas com água desionizada em um sistema Nanopure (Ultrapure Water System), modelo D4741. Para minimizar os erros devido a contaminação de brancos, o manuseio das amostras foi feito em capela de fluxo laminar e todos os reagentes (água e ácidos) foram de grau ultrapuros (procedência Merck).

Materiais e Métodos

- *Materiais utilizados na Digestão*

O método para extração de asfaltenos seguiu a Norma IP143/84. Para a digestão foi utilizado um microondas em sistema fechado da marca Multiwave 3000 (Anton Paar). Para mineralização das amostras de gasolina foi utilizado um sistema refluxo.

- *Materiais utilizados nas Medidas Voltamétricas*

As medidas voltamétricas para as amostras de gasolina foram feitas em um sistema analisador voltamétrico composto por um potenciostato da Bioanalytical Systems (BAS) modelo CV-50W e um Eletrodo Controlador de Gota de Mercúrio BAS modelo 898. As condições de operações para os metais cobre e chumbo é mostrado na Tabela 2. Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica convencional com capacidade volumétrica de 10,0 mL, composta por um sistema de três eletrodos: eletrodo de referência (AgCl/AgCl), trabalho (Eletrodo Gotejante de Mercúrio) e auxiliar (fio de platina) e do gás (nitrogênio), utilizado para remover o oxigênio das soluções durante as medidas voltamétricas.

As medidas voltamétricas para as amostras de asfaltenos foram feitas em um sistema analisador voltamétrico Autolab PGSTAT 302, acoplado a um microcomputador para a obtenção dos voltamogramas. Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica convencional com capacidade volumétrica de 10,0 mL, confeccionada com vidro pirex® com tampa em Teflon®, contendo entradas para eletrodos de referência (AgCl/AgCl), trabalho (formação do filme de mercúrio sobre o eletrodo de carbono vítreo) e auxiliar (fio de platina) e do gás (nitrogênio), utilizado para remover o oxigênio das soluções durante as medidas voltamétricas.

- *Procedimento Voltamétrico*

A determinação voltamétrica de metais em gasolina foi realizada, individualmente e os parâmetros experimentais para a determinação dos íons metálicos Pb (II) e Cu (II) são apresentados na Tabela 2. A determinação voltamétrica dos metais em asfaltenos foi realizada, simultaneamente, e os parâmetros experimentais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros Operacionais referentes à determinação simultânea dos íons Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em Asfaltenos C7I para a VRA

<i>Parâmetros Polarográficos</i>	<i>Especificação do Valor</i>
Faixa de pré-concentração	-900 mV a +100 mV
Direção da varredura	Anódica
Tempo de pré-concentração	1200 s
Tempo de equilíbrio	15 s
Velocidade de varredura	20 mV/s
Agitação	Lenta (200 rpm)
Sensibilidade	10 µA/V

- *Materiais utilizados nas Medidas Espectrométricas*

As medidas espectrométricas foram usadas para validação dos procedimentos voltamétricos, realizados para as amostras de gasolina. Nesse estudo foi usado um Espectrômetro de Absorção Atômica AA-50, com forno de grafite, da marca Varian.

Tabela 2: Parâmetros Experimentais para a Determinação dos íons Cu(II) e Pb(II) em Gasolina para a VRA

<i>Parâmetros Polarográficos</i>	<i>Especificação do Valor</i>	
	<i>Cobre</i>	<i>Chumbo</i>
Faixa de pré-concentração	-100 mV a +200 mV	-700 mV a -200 mV
Direção da varredura	Anódica	Anódica
Tempo de pré-concentração	30 s	30 s
Tempo de repouso	10 s	10 s
Velocidade de varredura	20 mV/s	20 mV/s
Amplitude de curso	50 mV	50 mV
Tempo de gota	0,5 s	0,5 s
Agitação	Lenta (400 rpm)	Lenta (400 rpm)
Tamanho da gota	Média	Média
Tempo de purga	300 s	300 s
Sensibilidade	1 $\mu\text{A/V}$	1 $\mu\text{A/V}$

Resultados e Discussão

Dois tipos de eletrodos foram usados no presente trabalho. Para a determinação de metais em gasolina, foi usado o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) e em asfaltenos, o eletrodo de filme de mercúrio (EFM).

Quantificação de Cobre e Chumbo em Gasolina por Voltametria de Redissolução Anódica (VRA)

As análises de metais em gasolina foram analisadas em triplicata. Os experimentos voltamétricos foram realizados com padrões individuais, para cada metal, usando o eletrodo HMDE. A Figura 1 apresenta os voltamogramas característicos das análises voltamétricas referentes à determinação de Cobre e Chumbo juntamente com as respectivas curvas de adição padrão.

Conforme pode ser observado na Figura 1 os voltamogramas mostram curvas bem definidas para os íons metálicos Pb(II) e Cu(II). As curvas de adição padrão apresentam uma relação linear ($R[\text{Cu}] = 0,99994$ e $R[\text{Pb}] = 0,99998$) entre a corrente e a concentração dos metais. A equação da reta obtida para o íon Cu(II) é: $y = 3,2488 \times 10^{-8} + 0,46649x$. Com base nesta equação, determinou-se o teor de cobre na amostra correspondente a $6,96 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($4,43 \text{ mg.L}^{-1}$). Para o íon Pb(II), a equação da reta é: $y = 4,8784 \times 10^{-8} + 0,39557x$. Obtendo o teor de chumbo na amostra de gasolina correspondente a $1,28 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,56 \text{ mg.L}^{-1}$). Foi feito um estudo da reprodutibilidade do sistema para a determinação do desvio padrão relativo e do limite de confiança de 95%, conforme mostrado na Tabela 3, abaixo. Os valores obtidos para o desvio padrão relativo das alíquotas indicam uma boa validação para o método analítico, uma vez que o valor foi menor que 15%, valor este aceitável de acordo com a literatura.

Validação do Procedimento Voltamétrico para determinação de Cobre e Chumbo em Gasolina pelo Método Espectrométrico de Absorção Atômica com forno de grafite (EAA-FG).

Os resultados obtidos por Voltametria para a amostra de gasolina foram comparados com os obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (Tabela 4). Conforme pode ser observado, o erro relativo variou entre 11,4 e 22%. Seria desejável a obtenção de erros menores, mas em se tratando de análises de traços, estes resultados foram considerados aceitáveis.

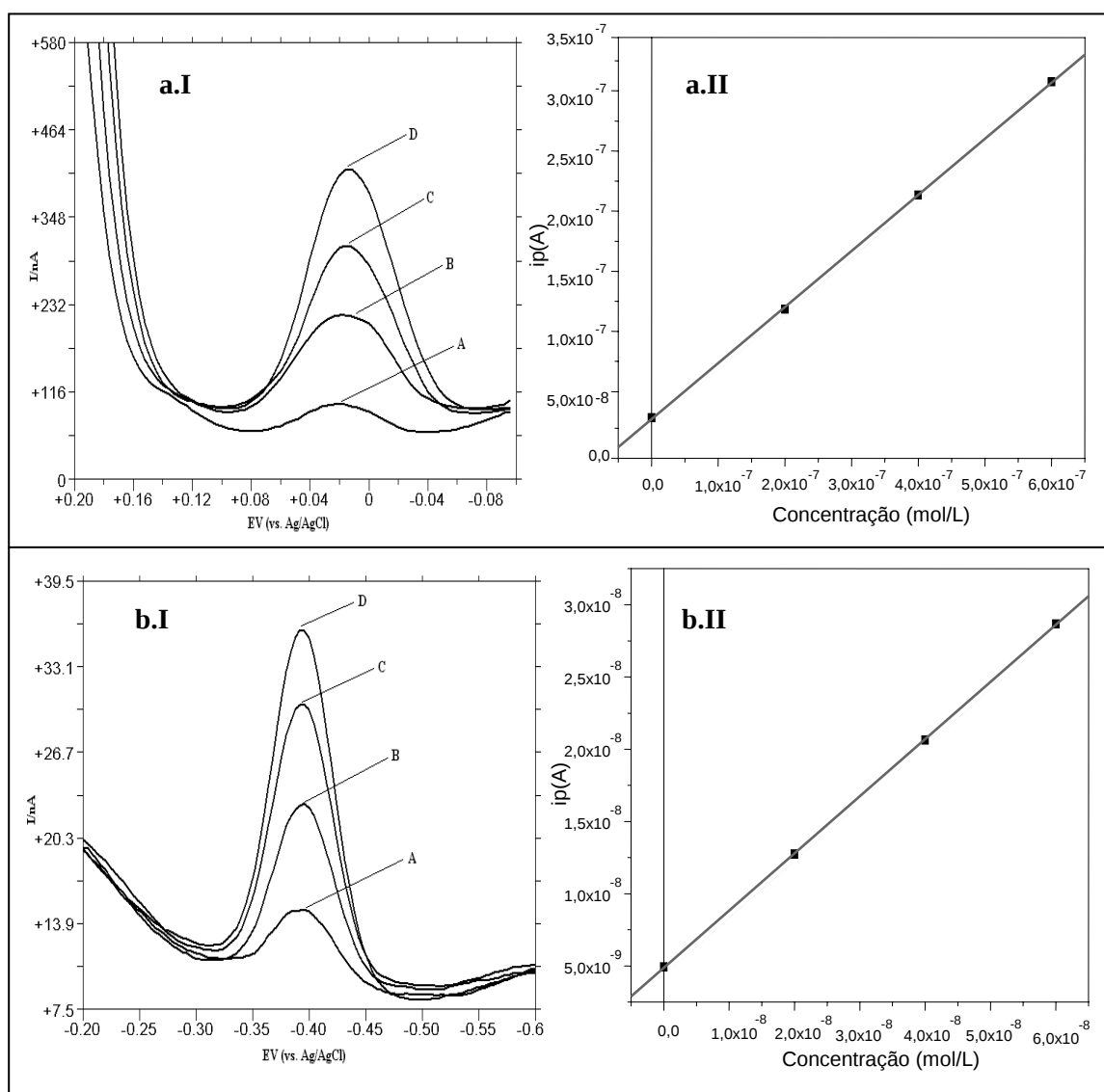


Figura 1: Voltamogramas característicos referentes às determinações de Cu(II) (a) e Pb(II) (b). Figura a.I: Solução estoque de Cu(II): 1×10^{-4} mol L⁻¹ (A) amostra pura; (B) = (A) + (2×10^{-7} mol L⁻¹); (C) = (A) + (4×10^{-7} mol L⁻¹); (D) = (A) + (6×10^{-7} mol L⁻¹). Fig. a.II: Curva de adição padrão. Figura b.I: Solução estoque de Pb(II): 1×10^{-5} mol L⁻¹ (A) amostra pura; (B) = (A) + (2×10^{-8} mol L⁻¹); (C) = (A) + (4×10^{-8} mol L⁻¹); (D) = (A) + (6×10^{-8} mol L⁻¹). Fig. b.II: Curva de adição padrão.

Tabela 3: Determinação de Cobre e Chumbo em Gasolina por VRA

Amostra	Cobre	Chumbo
1	$4,43 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹	$3,14 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹
2	$4,68 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹	$3,05 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹
3	$4,80 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹	$2,56 \times 10^{-3}$ mg L ⁻¹
S	$1,89 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-4}$
SD%	4,07	9,3
$\bar{X} \pm LC$	$4,64 \times 10^{-3} \pm 4,69 \times 10^{-4}$ mg L ⁻¹	$2,92 \times 10^{-3} \pm 6,73 \times 10^{-4}$ mg L ⁻¹

Tabela 4: Comparação dos teores dos metais Cobre e Chumbo em gasolina por VRA e EAA

Metais	Técnica	Teor ($\mu\text{g/L}$)	Erro %
Cobre	VRA (EAA)	4,43 (5,00)	11,4
Chumbo	VRA (EAA)	2,56 (3,28)	22

Determinação Simultânea de Metais em Asfaltenos por Voltametria de Redissolução Anódica (VRA)

A Figura 2 apresenta os voltamogramas característicos da determinação simultânea dos metais Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em amostra de asfaltenos C7I (insolúvel em n-heptano).

Conforme pode ser observado na Figura 2, apenas os elementos Pb, Cu e Zn foram detectados, apresentando resposta voltamétrica, nas condições otimizadas. E as Figuras I.a, I.b e I.c apresentam as curvas de adição padrão referentes aos metais Pb(II), Cu(II) e Zn(II).

Apesar do elemento Cd não ter sido detectado (não apresentou nenhuma corrente) na amostra original, usou-se um padrão misto contendo também este metal, propiciando uma avaliação da resposta voltamétrica simultânea dos 4 elementos (Zn, Pb, Cd e Cu).

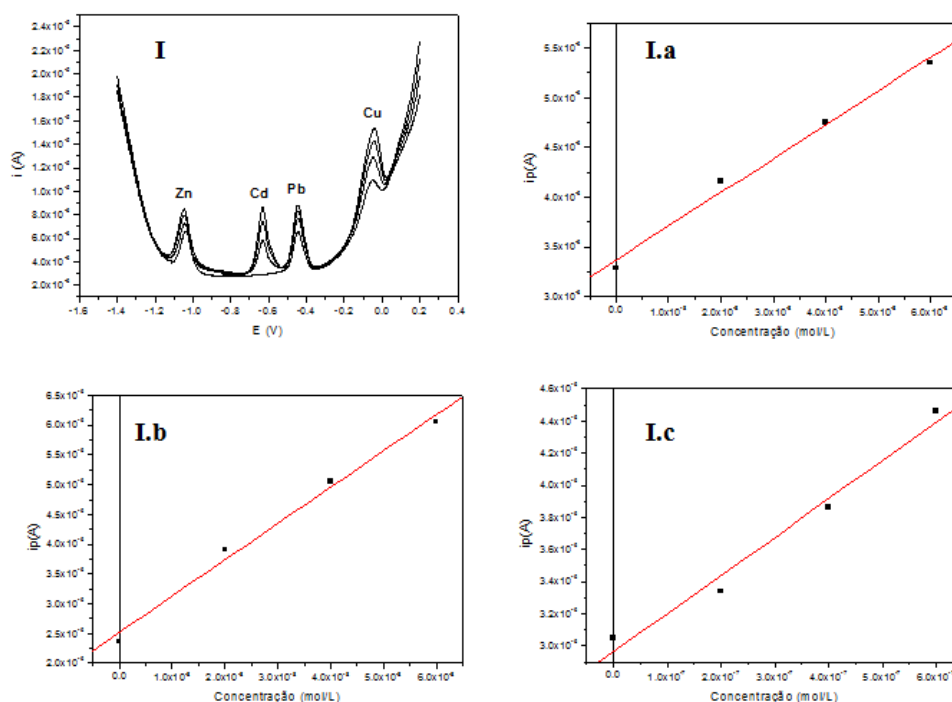


Figura 2: (I) Resposta voltamétrica referente à determinação simultânea de metais-traço em amostras de asfaltenos C7I, com adição padrão dos íons Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II), nas seguintes concentrações: 2×10^{-8} , 4×10^{-8} , 6×10^{-8} e 8×10^{-8} mol L⁻¹. Curva de adição padrão para a determinação de Cu(II) (I.a); Pb(II) (I.b) e Zn(II) (I.c), na amostra de Asfaltenos.

Nesse estudo foi usado um eletrodo de filme de mercúrio (MFE), por apresentar algumas vantagens, como o aumento da sensibilidade da resposta analítica, além de menor toxicidade, quando comparado ao eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), visto serem necessárias quantidades menores de mercúrio para a formação do filme. Após a adição de alíquotas da solução padrão mista contendo os quatro íons metálicos, o pico correspondente ao íon Cd(II) apresentou bom desempenho voltamétrico, a exemplo dos outros íons. Isto comprova que os quatro metais podem ser determinados simultaneamente.

As curvas de adição padrão para os metais Cu (II), Pb (II) e Zn (II) apresentou a seguinte equação da reta: $y = 3,5876 \times 10^{-8} + 0,47448x$. Com base nesta equação, determinou-se o teor dos metais presentes na amostra digerida de Asfaltenos, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração dos metais Cu, Pb e Zn, presentes na amostra de Asfaltenos C7I

Íon Metálico	Concentração em Asfaltenos C7I (mg L ⁻¹)
Cobre	$4,80 \times 10^{-3}$
Chumbo	$1,57 \times 10^{-2}$
Zinco	$4,94 \times 10^{-3}$

Nesse estudo não foi possível a validação dos resultados pela técnica EAA, mas a exatidão foi avaliada por testes de recuperação, obtendo-se resultados bastante satisfatórios que variaram entre 90 e 112%, para os três metais detectados.

Conclusões

Os procedimentos voltamétricos avaliados mostraram-se satisfatórios do ponto de vista analítico e estatístico. A precisão (reprodutibilidade) e a exatidão (comparação dos resultados entre VRA e EAA e recuperação) das medidas apresentaram os seguintes resultados, considerados bons: (a) Precisão (DPR): Cu (II) = 4,07% e Pb (II) = 9,3%; (b) Exatidão: O erro relativo encontrado entre as duas técnicas (VRA e EAA) foram os seguintes: Cu = 11,4% e Pb = 22%. Devido a ausência de material de referência, testes de recuperação indicaram bons resultados para as amostras de asfaltenos, que variaram entre 90 e 112% para os metais detectados.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), FAPEMA, PETROBRAS, ANP e FINEP pelo suporte financeiro e a UFMA (Núcleo de Estudos em Petróleo e Energia)

Referências Bibliográficas

1. Sousa, J.K.C.; Dantas, A.N.S. ; Lopes, G.S. ; Marques, A.L.B. . **Experimental Design Applied to the Development of a Copper Direct Determination Method in Gasoline Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. Fuel Processing Technology, v. 89, p. 1180-1185, 2008.6.
2. Marques, A.L.B. ; Trindade, J.M. ; Marques, E.P.; Zhang, J.; Lopes, G.S. **Arsenic Determination in Gasoline by Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy Combined with A Factorial Experimental Design Approach**. Fuel (Guildford), USA, v. 85, n. 14-15, p. 2155-2161, 2006.
3. Marques, A.L.B. ; Cordeiro, C.R.B. ; Marques, E.P.; Cardoso, W.S.; Zhang, J. **Ultra Trace Copper Determination by Catalytic-Adsorptive Stripping Voltammetry Using an Alizarin Red S modified Graphite Electrode** International Journal Electrochemical Science. International Journal.
4. Marques, A.L.B.; Sousa, E.R. de ; Marques, E.P.; Fernandes, E.N. ; Zhang, J. **Graphite Electrodes Modified by 8-hydroxyquinolines and its Application for the Determination of Copper in Trace Levels**. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 17, n. 01, p. 177-183, 2006.