

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SOLIDA (MEFS) DOS ÁCIDOS NAFTÊNICO (ANs) PRESENTES NO PETRÓLEO.

AUTORES:

André F.A. Xavier (IC), Carolina A.O. Souza (IC), Flavia A.R. Santos (IC), Ernande R.S Junior (IC), Fred A. R. Nogueira (PG)¹, Antonio E.G. Sant`Ana (PQ),*Lucia M.C. Rebouças (PQ).

INSTITUIÇÃO:

LABIS-Laboratório de Análises de Biomarcadores e Semioquímicos- Instituto de Química e Biotecnologia-IQB-Universidade Federal de Alagoas-UFAL-Maceió-AL-Brasil. lmcr@qui.ufal.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

ESTUDO POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SOLIDA (MEFS) DOS ÁCIDOS NAFTÊNICO (ANs) PRESENTES NO PETRÓLEO.

Abstract

Several experimental methods have been developed to study the identification of the complex mixtures of carboxylic acids, Naphthenic acids, (ANs) found in petroleum. So far most of the studies have only defined the acids by carbon number and degree of rings. The identification of the total composition of ANs, and new classes of compounds remains unresolved. Research during the past decade has demonstrated that solid phase micro extraction (SPME) have been developed and applied to the study of complex petroleum mixtures as: benzene, toluene and xylene (BTX), saturated hydrocarbons (HS) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). However, to date, SPME has not been applied to the ANs present in petroleum. In this study headspace (hs)-SPME approach was applied to the complex petroleum naphthenic acids and the methyl esters derivatives. The petroleum samples were separated by solid phase extraction (SPE) with KOH and the fractions ANs studied by hs-SPME. We also studied the cru oils after the reaction were BF₃/MeOH, to form methyl esters, and SPE separation. The methyl esters fractions were studied also by hs-SPME. The ANs and methyl esters were studied by SPME with PDMS/DVB fiber. The samples were analyzed by hs-SPME-GC-FID, CG-FID and GC-MS. The results show that mainly straight-chain, mono-cyclic, bicyclic as drimanes and decalin, and hopanoic acids here presents in the oils studied. New classes of ANs compounds were not identified, maybe because of the low resolution of the CG-EM used in this study.

Introdução

Os compostos polares presentes no petróleo com átomos de nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), conhecidos como NOS são comuns em petróleos leves, médios e pesados (Killops & Killops, 2005; Peters e col., 2005). Entre estes compostos os ácidos naftênicos (ANs), são biomarcadores relevantes no estudo de exploração do petróleo. Os ANs são responsáveis em parte pela acidez do petróleo e causam sérios problemas na indústria dos petróleos.

A microextração em fase sólida (MEFS) (solid phase microextraction - SPME) é uma técnica de extração e pré-concentração de amostras. A técnica MEFS tem aplicações nas mais diversas áreas como ambiental, solos, água, alimentos, feromônio, voláteis, produtos naturais, farmacêuticos, análise clínica e forense. A fibra MEFS pode ser aplicada à amostra líquida, gasosa, semi-volátil, volátil ou headspace (hs), e pode ser usada para extrair o analito direto no campo, ar, água, esgotos e solos. As amostras adsorvidas nas fibras MEFS podem ser analisadas diretamente por Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e CLAE acoplada a Espectrometria de massas (CLAE-EM), no modo manual ou injeção automática (Pawliszyn, 2009). O objetivo do trabalho é explorar a técnica MEFS para estudar os ANs presentes no petróleo.

Os ANs foram inicialmente separados do petróleo por Extração em Fase Sólida (EFS), com gel de sílica impregnada com KOH, gerando uma fração rica nos ANs, (OBRJAN). Esperando menor manipulação da amostra fizemos a reação de esterificação do óleo bruto com BF_3/MeOH , e a amostra esterificada foi separada por EFS em gel de sílica gerando as frações (OBRJE). As amostras foram analisadas com a fibra PDMS/DVB, por ser esta fibra classificada como bipolares e apresentar aplicação para compostos voláteis e não voláteis (Pawliszyn, 2009). Os padrões ácidos adamantanoico, hexadecanoico e octadecanoico e os seus respectivos ésteres foram analisados com a mesma fibra, no modo líquido e hs-MEFS. Este trabalho apresenta os resultados do estudo por MEFS com a fibra PDMS/DVB dos Ácidos naftênicos (OBRJAN) e Ésteres (OBRJE) obtidos do óleo bruto OBRJ. As amostras foram analisadas por hs-MEFS-CG e CG-EM.

Metodologia

Amostra: Os óleos foram fornecidos pela Petrobrás.

Reação de Esterificação: No óleo (70-80 mg) dissolvido em diclorometano (DCM) (0,5 mL) foi adicionado BF_3/MeOH (1 mL). A mistura em frasco fechado foi aquecida a 60°C por 1 H. Após 24 horas foi adicionado 5 mL de água com NaCl (5 %). Os ésteres foram extraídos com DCM (2 x 5 mL), e a fase orgânica foi seca em MgSO_4 e concentrada com N_2 gasoso (OGRJE).

Separação por EFS: O óleo bruto (OBRJ) e o óleo esterificado (OBRJE) foram separados por Extração em Fase Sólida (EFS), seguindo as etapas: 1-Limpeza da Coluna: Eluir a coluna EFS com 6 mL de diclorometano (DCM), com pressão positiva remover todo o DCM, envolver a coluna com

papel alumínio e deixar por 24 horas na estufa na temperatura de 60°C. 2-Condicionamento: Antes da adição da amostra, 3 mL de hexano foi adicionado a coluna e em seguida removido com suave pressão positiva. 3-Separação por EFS: Transferir o óleo (60~80mg), dissolvido em 100 µL de hexano (2 x 100 µL). Eluir a coluna com 6 mL de Hexano, com suave pressão positiva, recolhendo a fração F1 em um vidro de 8mL. Adicionar 100 µL de DCM ao vidro onde o óleo foi pesado; agitar e cuidadosamente transferir para a coluna (2 x 100 µL). Eluir a coluna com 6 mL de DCM, com suave pressão positiva, recolhendo a fração F2, em um vidro de 8 mL. Concentrar as Frações F1 e F2 com N₂ até 1 mL e 0,5 mL (500µL) respectivamente. As frações F1 e F2 foram estudadas por CG, hs-MEFS-CG e CG-EM.

Fibra: A fibra foi acondicionada antes do uso, seguindo as instruções do fabricante. Antes do início das análises a fibra foi mantida por 15 min no injetor do CG a 250 °C , para eliminar possíveis resíduos que poderiam interferir nos resultados. Nas frações F1 e F2, após remoção do solvente com nitrogênio gasoso (N₂), foi adicionado 7 mL de água deionizada com 5 % de cloreto de sódio (NaCl). As amostras foram agitadas na temperatura de entre 50 °C por 1 hora. O tempo de exposição da fibra ao headspace, na amostra, foi de 30 min e a dessorção no Injetor (CG), 15 min.

CG-FID: Todos os ensaios foram feitos no cromatógrafo (SHIMATZU-CG 2010) equipado com DIC (detector de ionização de chama), injetor tipo split-splitless com liner para MEFS, Coluna cromatográfica capilar DB-5 (J & W) L = 30 m, di = 0,25 mm, df = 0,25 µm. Programação de temperaturas: 50 °C (0 min), 10°C/min, 175°C, 6°C/min, 225°C, 4°C/min. Detector a 270°C; Injetor entre 250°C e vazão de gás de arraste (Hidrogênio): 1,5mL/min.

CG/EM: As análises por CG-EM foram realizadas no equipamento SHIMATZU-QP5050A, na injeção líquida, no sistema automático de injeção, com coluna DB-5 e temperaturas as mesmas citadas no CG. Hélio como gás de arraste e aquisição nos modos SCAN e SIM com íons característicos de ANs e respectivos ésteres metílicos.

Resultados e Discussão

As análises por CG-EM das frações dos ácidos naftênicos (OBRJAN) e ésteres metílicos (OBRJEF), não apresentou boa resposta para a definição de outras classes de ácidos naftênicos (ANs), não sendo possível propor com segurança as estruturas de novos compostos ANs. Este fato deve-se possivelmente a sensibilidade do aparelho utilizado. Acreditamos que maior sensibilidade no espectrômetro de massas levaria a resultados mais interessantes. Porém no modo SCAN foi possível encontrarmos séries homóloga dos compostos mais comuns presentes no petróleo (Fig. 1). Os fragmentogramas obtidos pelas análises por CG-EM no modo líquido mostram a presença de algumas das classes de biomarcadores HS e HPA nas amostras do óleo OBRJE (Fig. 1). Os ésteres metílicos de cadeia linear estão presentes no óleo esterificado (OBRJE), pelo fragmentograma m/z 74 (Fig. 2). Outra classe de composto também esterificada, e presente na

amostra OBRJE, estudada pelo fragmentograma m/z 88, foi atribuído aos ácidos α -metil carboxílico (Fig. 2). Estes dados mostram que a reação de esterificação com BF_3/MeOH pode ser realizada no óleo bruto, sem alteração das classes dos hidrocarbonetos saturados (HS) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

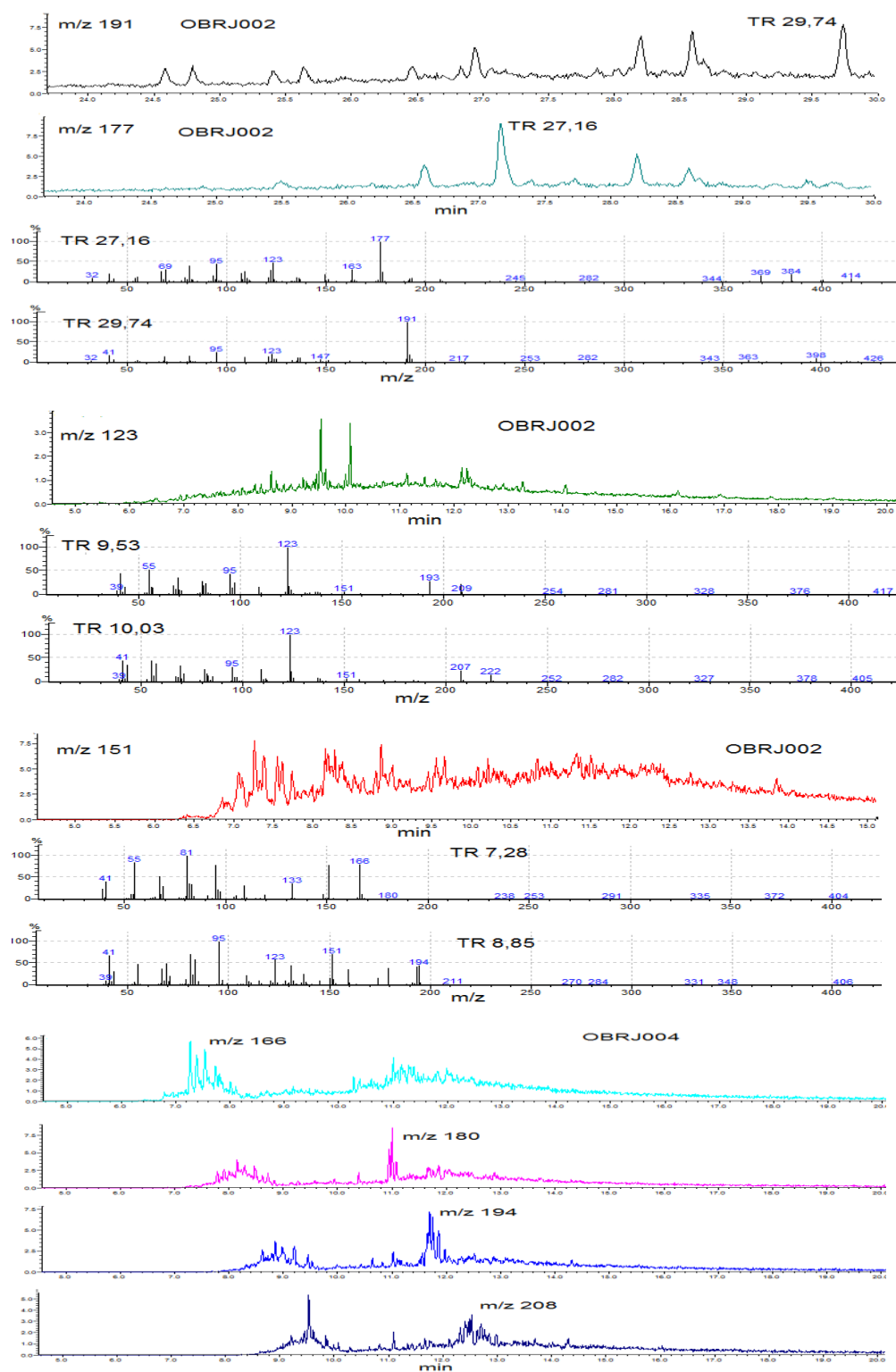


Figura 1. Classe de biomarcadores detectados nas amostras OBRJAN, OBRJE e no óleo bruto OBRJ. HS-Hopano (m/z 191), Biccliclo drimano (m/z 123), Biccliclo decalino(m/z 151); HPA: Alquil-fluorenos (m/z 166, 180, 194, 208).

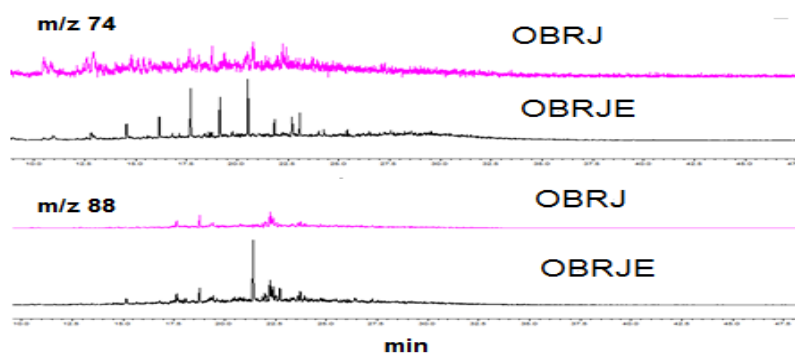


Figura 2. Comparação entre o óleo cru fracionado por EFS (OBRJ) e a fração dos ésteres metílicos da reação óleo cru+BF₃/MeOH (OBRJE), fragmentos característicos m/z 74 e m/z 88.

As frações F1 e F2 do óleo esterificado (OBRJE) e as frações dos ácidos naftênicos, obtidas da coluna EFS com hidróxido de sódio (OBRJAN), foram injetadas no CG-DIC no modo Líquido e no modo hs-MEFS. Na análise comparativa da fração F1 (OBRJAN) mostrada na Figura 3, temos diferenças significativas, entre os cromatogramas injetados no modo líquido e hs-MEFS com a fibra (PDMS/DVB). Este dado mostra a seletividade da fibra PDMS/DVB para alguns compostos, permitindo que compostos presentes em pequenas quantidades no modo líquido passem a picos principais no modo hs-MEFS.

No óleo bruto esterificado OBRJE as frações OBRJEF1, injetados no modo líquido e hs-MEFS, apresentam diferenças significativas (Fig. 3). Novamente a amostra estudada na fibra PDMS/DVB (OBRJEF1) apresenta um perfil interessante de compostos (Fig. 3), comparada a mesma amostra no modo líquido.

Nas frações F2, das amostras OBRJAN e OBRJE, não foi possível encontramos bons resultados em termos de resolução e separação nas condições e coluna DB-5 utilizada. No cromatograma da fração OBRJANF2 temos uma rampa significativa após 25 min (Fig. 4). Acreditamos que se os ANs de alto peso molecular estão presentes nesta fração, porém os mesmos não são bem separados na coluna DB-5 utilizada, o que pode justificar assim a rampa no cromatograma (Fig. 4), e colaborar para não termos identificado novos compostos ANs. No caso da fração F2 dos ésteres metílicos (OBRJEF2) o cromatograma não apresenta a rampa e nem compostos em quantidade significativa (Fig. 4), sugerindo que os ésteres metílicos formados na reação óleo cru + BF₃/MeOH eluíram na fração OBRJEF1.

Considerando que a fração dos ácidos livres (ANs) não é recomendada para a coluna DB-5 usada, e que a fração dos ésteres apresentou boa separação, acreditamos que podemos estudar os ANs na forma de ésteres metílicos com a fibra PDMS/DVB sem necessidade da separação das frações F1 e F2 por EFS. A fibra PDMS/DVB demonstrou potencial para a exploração dos Ácidos naftênicos esterificados.

Os padrões ácidos adamantanoico, hexadecanoico e octadecanoico e os seus respectivos ésteres metílicos foram analisados separadamente e em mistura de ácidos e de ésteres metílicos

com a fibra PDMS/DVB. A fibra apresenta diferenças entre estes compostos em relação à quantidade de compostos adsorvida.

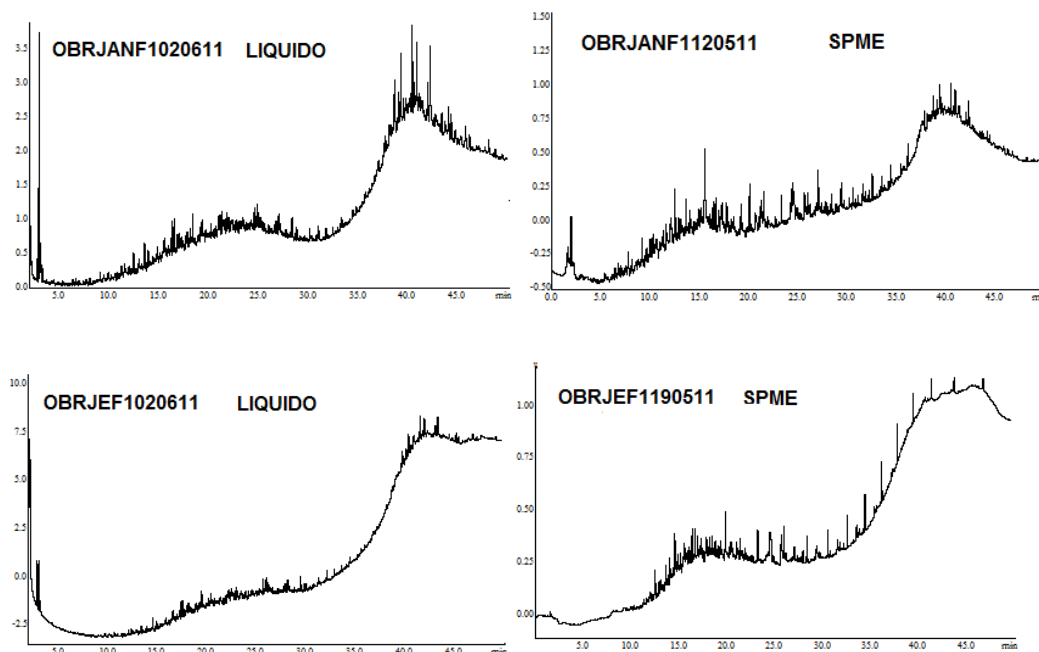


Figura 3. Comparação dos cromatogramas para as frações dos ácidos naftênicos (ANs) livres (OBRJANF1) e ésteres metílicos (OBRJEF1) injetadas no CG, no modo líquido e hs-MEFS (fibra PDMS/DVB). * (SPME = hs-MEFS).

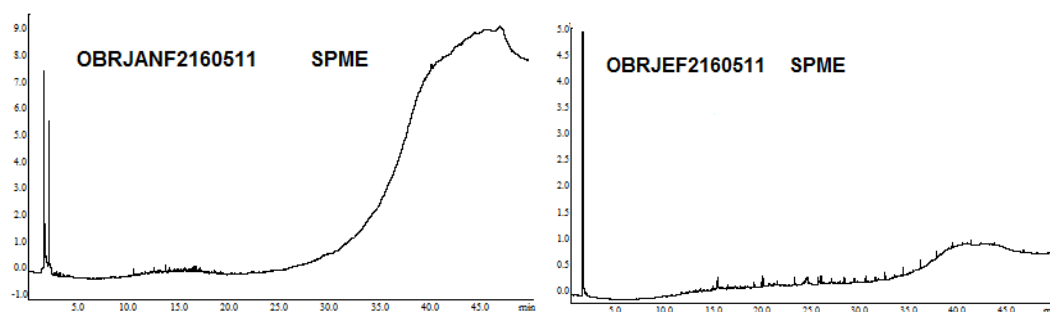


Figura 4. Comparação dos cromatogramas para as frações dos ácidos naftênicos (ANs) livres (OBRJANF2) e ésteres metílicos (OBRJEF2) injetadas no CG, no modo hs-MEFS (fibra PDMS/DVB). * (SPME = hs-MEFS).

Conclusões

1-As análises por CG-EM das frações dos ácidos naftênicos (OBRJAN) e ésteres metílicos (OBRJEF), não apresentou boa resposta para a definição de outras classes de ácidos naftênicos (ANs). Este fato deve-se possivelmente a sensibilidade do aparelho utilizado.

2- No modo SCAN foi possível encontrarmos séries homologa dos compostos mais comuns presentes no petróleo como HS e HPA e Esteres Metílicos dos ANs. Os ésteres metílicos de cadeia linear estão presentes no óleo esterificado (OBRJE), pelo fragmentograma m/z 74, e pelo fragmentograma m/z 88, os ácidos α -metil carboxílico.

3-Areação de esterificação com BF₃/MeOH pode ser realizada no óleo bruto, sem alteração das classes dos hidrocarbonetos saturados (HS) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

4-No estudo por hs-MEFS a fração F1 (OBRJAN) apresenta diferenças significativas, entre os cromatogramas injetados no modo liquido e hs-MEFS com a fibra (PDMS/DVB). Este dado mostra a seletividade da fibra PDMS/DVB para alguns compostos, permitindo que compostos presentes em pequenas quantidades no modo liquido passem a picos principais no modo hs-MEFS.

5-No óleo bruto esterificado as frações OBRJEF1, injetados no modo liquido e hs-MEFS, apresentam diferenças significativas. Novamente a amostra estudada na fibra PDMS/DVB (OBRJEF1) apresenta um perfil interessante de compostos (Fig. 3), comparada a mesma amostra no modo liquido.

6-Na fração F2 das amostras OBRJAN, nas condições utilizadas, não foram possíveis encontramos bons resultados em termos de resolução e separação. Acreditamos que se os ANs de alto peso molecular estão presentes nesta fração, porém os mesmos não são bem separados na coluna DB-5 utilizada, o que pode justificar assim a rampa no cromatograma (Fig. 4), e colaborar para não termos identificado novos compostos ANs.

7-Na fração F2 dos ésteres metílicos (OBRJEF2) o cromatograma não apresenta a rampa e nem compostos em quantidade a fração dos ésteres apresentou boa separação. Acreditamos que podemos estudar os ANs na forma de ésteres metílicos com a fibra PDMS/DVB sem necessidade da separação das frações F1 e F2 por EFS. A fibra PDMS/DVB demonstrou potencial para a exploração dos Ácidos naftênicos como ésteres metílicos.

Agradecimentos

CNPq-CTPETRO apoio financeiro. PROEST-UFAL e PIBIC-CNPq bolsas IC.

Referências Bibliográficas.

-KILLOPS, S.; KILLOPS, V. Introduction to Organic Geochemistry, Blackwell Publishing, 2º Ed., 2005.

-PETERS, K. E.; WALTERS C.C.; MOLDOWAN J.M. *The Biomarker Guide* – Biomarker and isotopes in the environment and human history. V. 1, Ed. 2º, Cambridge, 2005.

-PAWLIZYN J., (2009) Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory: Fundamentals and New Directions in Sample Preparation, Elsevier,