

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de metodologia para determinação de Cloreto, Sulfato e Ácidos Orgânicos em Gasolina por Cromatografia de Íons

AUTORES:

Jildimara de Jesus Santana, Emily Cintia Tossi de A. Costa, Álvaro Gustavo P. Galvão, Djalma Ribeiro da Silva

INSTITUIÇÃO:

Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida – NUPPRAR; Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

Desenvolvimento de metodologia para determinação de Cloreto, Sulfato e Ácidos Orgânicos em Gasolina por Cromatografia de Íons

Abstract

The objective of this study was to propose a methodology for preparation of gasoline samples for determination of the anions chloride, sulfate, acetate and formate in solution. To this end, a method of liquid-liquid extraction were used for the extraction of the anions of interest in the organic phase (gasoline) to the aqueous phase (extractant). Factors such as pH (HNO_3 , 1% v/v) and temperature (water at 70°C) were employed, using a factorial experimental design 2^2 . The proposed method were applied to a common gasoline sample spiked with the anions of interest. The results showed that the addition of HNO_3 resulted in sensitivity loss caused mainly by column overload and high ionic strength of the solution due to the presence of high concentrations of nitrate ion (NO_3^-), which in turn makes it impossible to determine the compounds of interest. However, the extraction with warm water at 70°C showed a significant increase in the concentrations of formate and acetate ions as compared to the use of water at room temperature. The same was not true for the chloride and sulfate which showed no significant increases in their concentrations. Thus, the heating water must be used when applied to liquid-liquid extraction for the extraction of inorganic compounds of organic matrices. We conclude then that set a good method for extraction, is possible to determine these anions by IC in gasoline samples in which these compounds must be absent or present in low concentrations that will not cause damage to the consumer.

Introdução

A cadeia da indústria petrolífera é caracterizada desde a descoberta do petróleo até a sua comercialização em um setor específico. Um dos setores finais deste ciclo é a comercialização de combustíveis e mais especificamente a comercialização da gasolina (EMERENCIANO *et. al.*, 2014).

A gasolina automotiva comercial mais utilizada é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (aromáticos, olefinicos e saturados) formados por moléculas com cadeias de 4 a 12 átomos de carbono e, em menores quantidades, têm-se os compostos oxigenados. Além disso, esta gasolina contém, em baixas concentrações, compostos de enxofre, de nitrogênio e metálicos, com pontos de ebulição variando entre 30-215°C (PETROBRAS, 2015).

Um dos problemas comumente associados à comercialização de uma gasolina não conforme, popularmente denominada “adulterada”, é a presença dos ânions cloreto, sulfato e de íons dos ácidos orgânicos como o acético e o fórmico que, em altas concentrações, acarretam em problemas de corrosão do tanque de combustível, sistema de injeção e motor dos automóveis, o que resulta na deterioração destes materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, diminuindo a vida útil dos mesmos. Desta forma, o monitoramento destes parâmetros é de extrema importância para a garantia de que a qualidade deste combustível esteja sendo mantida, sem que o consumidor final esteja sendo lesado.

A Cromatografia Iônica (IC) é amplamente utilizada e indicada na quantificação destes compostos por oferecer uma série de vantagens, incluindo sensibilidade, seletividade, possibilidade de determinação multielementar, estabilidade e confiabilidade. Além desta versatilidade, a IC apresenta uma metodologia relativamente simples para a preparação das amostras, mesmo sendo estas complexas, e é uma técnica rápida na obtenção dos resultados (GALVÃO *et. al.*, 2013).

A IC foi originalmente descrito por Small e colaboradores em 1975 como uma técnica para a caracterização de uma variedade de soluções e seus respectivos ânions e cátions e ainda nos dias

atuais, continua sendo uma das mais poderosas técnicas instrumentais para a determinação de íons inorgânicos e sais orgânicos em diferentes matrizes (COSTA *et. al.*, 2009).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia de preparo de amostras de gasolina comercial para determinação de cloreto, sulfato, acetato e formiato em solução por Cromatografia Iônica. Para tal, um método de extração líquido-líquido foi empregado para extração dos ânions de interesse da fase orgânica (gasolina) para a fase aquosa (extrator). Fatores como o pH e temperatura foram empregados, através de um planejamento fatorial 2².

Metodologia

Amostragem:

Foi coletada uma amostra de gasolina comum, obtida numa rede de distribuição localizada na cidade de Natal-RN. Após a coleta, a amostra foi acondicionada adequadamente e refrigerada a 4°C em frasco âmbar, sendo então encaminhada para a Central Analítica do NUPPRAR localizada no campus universitário da UFRN, para tratamento e realização das análises. A esta amostra foi atribuído um código interno para que fosse dado prosseguimento as análises da pesquisa.

Preparo das amostras:

Inicialmente, foi preparada uma solução padrão estoque contendo 10 mg/L dos analitos acetato, formiato, cloreto e sulfato em etanol (C₂H₆O), grau HPLC (Sigma-Aldrich). Esta solução foi utilizada para fazer uma adição de padrão (*Spike*) à gasolina a ser analisada (valor adicionado de 1 mg/L).

A amostra de gasolina coletada bem como a mesma com a adição de padrão foram então submetidas aos ensaios de preparo de amostra que compõem o planejamento fatorial 2², conforme Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2² aplicado ao preparo da amostra.

Experimento	Adição de HNO₃	Aquecimento
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Fonte: Autor (2015)

A metodologia de preparo das amostras consiste em uma extração líquido-líquido realizada em tubo do tipo *falcon*, onde as amostras de gasolina foram extraídas em água (na proporção de 1:1 v/v) a fim de se obter uma solução aquosa possível de ser determinada pela técnica analítica proposta. Conforme apresentado na Tabela 1, aos experimentos 2 e 4, foi adicionado ácido nítrico na concentração final de 1% (v/v) à fase aquosa e nos experimentos 3 e 4 a água estava previamente aquecida à 70°C.

Todas as soluções descritas acima (experimentos de 1 a 4), sendo para cada amostra uma com e outra sem adição de padrão, foram agitadas por 1 minuto em agitador do tipo *vortex* e em seguida colocadas na centrífuga durante 15 minutos sob rotação de 1500 rpm. Ao término desta etapa, observamos as separações das fases (conforme Figura 1), sendo a fase polar em maior quantidade devido à interação da água com o álcool contido no padrão estoque, bem como na já adicionada à gasolina comercial utilizada como amostra.

Sabendo que por densidade a água ficou abaixo da gasolina e como o esperado é que os analitos requeridos estivessem nesta fase, a mesma foi retirada com o auxílio de uma seringa onde só a agulha entrou em contato com as amostras para não perturbar o sistema. Esta fase aquosa então foi levada para determinação pela técnica de IC, sendo cada amostra lida em triplicata e o desvio padrão da medida apresentado juntamente com as concentrações obtidas na Tabela 4 (em Resultados e Discussão).

Figura 1 – Amostra de gasolina extraída em água.



Fonte: Autor (2015)

Condições de realização dos ensaios por Cromatografia Iônica:

Para determinação dos ânions (cloreto, sulfato, acetato e formiato) foi utilizado um Cromatógrafo Iônico da marca DIONEX, modelo ICS-2000, com detector de condutividade e supressão eletroquímica, operando nas condições cromatográficas, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Condições Cromatográficas

Coluna	Fluxo	Eluente	Loop	Temperatura
IonPAC AS19, 2x250 mm	0,25 mL/min	10 mM KOH de 0-10 min, 45 mM KOH de 10-30 min	10 uL	30°C

Fonte: Autor (2015)

Este equipamento foi calibrado utilizando-se para isso padrões multielementares da DIONEX, rastreáveis ao NIST, e as análises foram realizadas conforme o procedimento 4110 C – *Single-Column Ion Chromatography with Electronic Suppression of Eluent Conductivity and Conductimetric Detection*, (APHA AWWA WPCF, 2005).

Tabela 3. Parâmetros de mérito do método utilizado.

Parâmetro	Faixa linear (ppm)	r ²	LQ
Cloreto (Cl ⁻)	1,0 – 500	0,99997	1,00
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	0,5 – 20	0,9998	0,50
Acetato	0,5 – 20	0,99962	0,50
Formiato	0,5 – 20	0,99946	0,50

Fonte: Autor (2015)

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos mostraram que a adição de HNO_3 (experimentos 2 e 4) provocou perda de sensibilidade causada provavelmente pela sobrecarga da coluna e pela elevada força iônica da solução devido à presença de altas concentrações do íon nitrato (NO_3^-), o que por sua vez impossibilitou a determinação dos compostos de interesse. Sendo assim, apenas os resultados dos experimentos 1 e 3 foram levados em consideração neste trabalho.

Tabela 4. Resultados obtidos na determinação por Cromatografia de Íons.

Analito	Experimento 1 (mg/L)	Experimento 3 (mg/L)
Acetato	$6,159 \pm 0,342$	$6,952 \pm 0,094$
Formiato	$0,473 \pm 0,045$	$1,008 \pm 0,024$
Cloreto	$0,589 \pm 0,056$	$0,538 \pm 0,033$
Sulfato	$1,508 \pm 0,057$	$1,595 \pm 0,103$

Fonte: Autor (2015)

Os resultados obtidos na extração com água aquecida a 70°C (experimento 3) mostrou um aumento significativo nas concentrações dos íons de acetato e formiato quando comparado à utilização da água em temperatura ambiente. O mesmo não ocorreu para os íons cloreto e sulfato que não apresentaram aumentos significativos nas suas concentrações.

Todas as recuperações obtidas ficaram entre 70 e 120%, mostrando que o método é eficaz na extração dos analitos de interesse da matriz e pode ser aplicado para o fim proposto, ou seja, a determinação dos ânions cloreto e sulfato e os ácidos orgânicos acético e fórmico (nas suas formas aniônicas, acetato e formiato) em amostras de gasolinas comerciais.

Conclusões

Conclui-se então que definido um bom método para extração, é possível a determinação destes ânions pela técnica de IC, que é uma técnica robusta e precisa, capaz de quantificar os ânions de interesse com alta confiabilidade e com excelente sensibilidade, o que é de extrema importância para aplicação em amostras de gasolina onde estes compostos devem estar ausentes ou presentes em baixas concentrações para que não venha a provocar prejuízos ao consumidor final.

Um estudo mais detalhado e aprofundado, utilizando uma maior quantidade de amostras bem como outras formas de extração deve ser levado em consideração na continuidade deste trabalho a fim de se obter um método validado e eficiente na aplicação da determinação de ânions em amostras de gasolina e outros derivados de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS pelas bolsas de estudo concedidas e à Central Analítica do NUPPRAR pela disponibilização dos equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** - SMWW. 21st. Edition: Washington: American Public Health Association, 2005.

BR PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Produtos Automotivos**: Composição da gasolina básica. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://migre.me/qUWSh>>. Acesso em 20 de maio de 2015.

COSTA, E. C. T. A.; FROTA, T. M. P.; SILVA, D. R.; Use of ion chromatography to determine simultaneously high chloride and low ions concentrations in produced water. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, 3 (2009) 29-34.

EMERENCIANO, L. F. D.; GRILO, M. B. Análise experimental da qualidade da gasolina comercializada em Campina Grande, incluindo a influência no horário de abastecimento e a localização do posto de combustível. 2014. **Monografia**. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB.

GALVÃO, Á. G. P.; SILVA, F. G. L.; COSTA, E. C. T. A.; SILVA, D. R.; MOURA, M. F. V. **Caracterização da água produzida e cálculo do balanço iônico a partir de dados obtidos por Cromatografia Iônica**. In: 7º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Aracaju/SE, 2013.