

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO QUANTO AO USO DE ÁCIDO DILUÍDO NO PROCESSO DE DIGESTÃO AUXILIADA POR MICROONDAS DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

AUTORES:

Izabel Kaline da Silva Oliveira¹, Prof. Dr. Djalma R. da Silva¹, Prof. Dra. Tatiane de A. Maranhão²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

² Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

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.

AVALIAÇÃO QUANTO AO USO DE ÁCIDO DILUÍDO NO PROCESSO DE DIGESTÃO AUXILIADA POR MICROONDAS DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Abstract

The presence of metals in crude oil is undesirable as it may favor the occurrence of fouling, corrosion and consequent pollution at refineries. Many methods have been developed for determining these metals in crude oil. An alternative is the acid digestion assisted by microwave. The possibility of lowering the concentration of reagents was evaluated in order to compare the efficiency of digestion by using the concentrated acid nitric and dilute acid nitric. Two experimental designs were used for optimal condition of concentration and volumes of reagents. The reagents used were: HNO₃ 65% v/v, H₂O₂ 30% v/v and ultrapure water. For responses, they were monitored elements C, Cu, Cr, Ni, V and Zn by ICP-OES. The samples were digested at a 700W power for 7 min. The percentage of organic matter decomposition efficiency was above 93% for crude oil samples using dilute acid in the digestion assisted by microwave. The results showed that the composition of organic matrix of crude oil affects directly the results, and in heavy oil using diluted acid the extraction was inefficient. Nickel is associated the porphyrins by this is the most affected, followed by Cr, requiring the use of concentrated acid for its quantification. Copper, Zn and V had good extraction using dilute acid.

Introdução

A presença de metais em petróleo pode exercer efeitos danosos sobre os catalisadores utilizados em processos industriais, favorecem a ocorrência de incrustação, corrosão e consequente poluição nas refinarias, como também influencia na qualidade no preço de todos os produtos refinados. Por essa razão e devido à reconhecida toxicidade de algum desses elementos traço, suas concentrações devem ser monitoradas regularmente no petróleo e nos produtos refinados. Muitos métodos têm sido desenvolvidos para determinação desses metais em petróleo. A maior dificuldade no entanto está em como tratar amostras complexas como petróleo para correta quantificação por técnicas instrumentais sensíveis tais como as espectrométricas, uma alternativa bastante utilizada é a digestão ácida assistida por microondas (ASTM).

A metodologia de digestão ácida implica no aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante normalmente concentrado. A possibilidade da diminuição da concentração dos reagentes utilizados é uma forma de reduzir os custos, produzir menos resíduos nocivos e uma menor contaminação/interferência nos resultados e vem sendo continuamente estudada. Comumente, usa-se uma mistura de ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Porém, um menor índice de acidez é desejado para a introdução em equipamentos analíticos. Com isso, pode-se usar um ácido diluído com o auxílio de água. A água é uma molécula de dipolo excelentemente adequado para a conversão eficiente da energia de microondas, e o uso de soluções diluídas implicarem numa maior eficiência de aquecimento pelas mesmas (ARAÚJO, et al, 2002.)

Metodologia

Instrumentação

Para a determinação dos metais foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a ótica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra foi utilizado um nebulizador V- groove e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra foi bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável. Os parâmetros instrumentais, Tabela 1, foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais utilizados no ICP-OES.

Potência da fonte de RF	1150 W
Vazão do gás nebulizador	0,75 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,5 L/min
Tempo de estabilização	15s
Comprimentos de onda	Cr (267,716 nm), Cu (324,754 nm), Ni (231,604 nm), V (292,402 nm), Zn (213,856 nm)

Para a digestão das amostras foi utilizado um forno digestor de vasos fechados assistido por microondas, modelo Mars X Press (Cem Corporation, USA), com potência de 700 W, num tempo de 7 e 8 min e uma temperatura de 175°C. Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das amostras.

Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Para a digestão das amostras utilizaram-se HNO₃ 65% (m/ v) (Labsynth, São Paulo) destilado usando o destilador ácido TE-126 (Tecnal, Piracicaba/SP), H₂O₂ 30% (m/ v) (Alfhatec, São Paulo) e água ultra-pura. Para o preparo da curva de calibração, soluções padrão de referência (SPC SCIENCE, Canadá) mono-elementares de 1000 mg L⁻¹ de, Cr, Cu, Ni, V e Zn 5 % (v /v) de HNO₃, foram utilizados. Foram utilizadas cinco amostras de petróleo da Bacia Potiguar. Dois padrões intermediários multielementar de 10 e 50 ppm foram preparados a partir das soluções estoque mono-elementares de concentração de 1000 mg L⁻¹ dos analitos, Cr, Cu, Ni, V e Zn, para os testes de adição/recuperação.

Digestão das amostras

Para digestão das amostras com ácido concentrado, adicionou-se uma massa de, aproximadamente, 0,100 mg de petróleo, adicionou-se 4 mL de HNO₃ 65% e 6 mL de H₂O₂. Para os testes de adição e recuperação de foram adicionados padrões de Cr, Cu e Ni para ter concentração final de 30 µg L⁻¹ e de V e Zn para ter ao final concentração de 80 µg L⁻¹. As amostras foram então submetidos ao programa a uma potência de 700W por um tempo de 7 minutos. Após a digestão e resfriamento dos frascos até temperatura ambiente as soluções dos digeridos foram transferidas para tubos tipo Falcon graduados de 50 mL e avolumados com água para um volume de 40 mL.

Para digestão das amostras com ácido diluído, adicionou-se uma massa de, aproximadamente, 0,100 mg de petróleo aos frascos e adicionou-se 2,895 mL de HNO₃ 65% , 4,795 mL de H₂O e 3,080 mL de H₂O₂. Para os testes de adição e recuperação de foram adicionados padrões de Cr, Cu e Ni para ter concentração final de 30 µg L⁻¹ e de V e Zn para ter ao final concentração de 80 µg L⁻¹. As amostras foram então submetidas ao programa a uma potência de 700W por um tempo de 8 minutos. Após a digestão os frascos foram cuidadosamente abertos após o resfriamento até temperatura ambiente. As soluções dos digeridos foram transferidas para tubos Falcon graduados de 50 mL e avolumados com água para um volume de 40 mL.

Resultados e Discussão

Digestão com ácido concentrado

Foi realizado um planejamento fatorial 2⁴ variando a potência, o tempo e os volumes de HNO₃ 65% e H₂O₂ 30%. Para as respostas, foram monitorados os elementos Cu, Cr, Ni, Zn e V por ICP-OES. Com este estudo inicial foi observado que o HNO₃ não foi um fator significativo estatisticamente para nenhum dos analitos estudados e que os outros três fatores e suas interações apresentaram significância estatística. Um planejamento Box Behnken foi realizado considerando os 3 fatores: volume de H₂O₂, tempo (min) e potência (W), o volume de ácido nítrico foi mantido em 4 mL para uma massa de 0,1g de petróleo. Os resultados foram bastante expressivos, a maior eficiência de digestão, assumindo um compromisso entre as respostas obtidas para cada analito e o monitoramento do carbono, foi obtido nas condições de 6 mL de H₂O₂, 700 W de potência e 7 min de tempo de reação com 4 mL de HNO₃ 65% v/v, para uma massa de 0,1 g de petróleo. O procedimento de digestão otimizado foi aplicado a cinco diferentes amostras e os analitos determinados por ICP OES.

Digestão com ácido diluído

Um planejamento 2⁴ foi realizado considerando 4 fatores: volume de H₂O₂, tempo (min), potência (W) e concentração de ácido nítrico diluído em água para uma massa de 0,1g de petróleo. Os elementos monitorados forma: Cu, Cr, Ni, Zn e V por ICP-OES. Os resultados foram bastante expressivos, agora apresentando como único fator significativo estatisticamente a concentração de ácido, sendo assim assumimos a condição com maior eficiência de digestão a condição do ponto central: 2,895 mL de HNO₃ 65% , 4,795 mL de H₂O e 3,080 mL de H₂O₂, 700 W de potência e 8 min de tempo de reação para uma massa de 0,1 g de petróleo.

Determinação dos metais por ICP-OES

Para a determinação dos metais, uma curva de calibração analítica contra padrões aquosos foi utilizada como estratégia de calibração. Os parâmetros de méritos obtidos encontram-se na Tabela 2. Um branco do ácido também foi avaliado para controle de contaminações no estudo.

Tabela 2. Parâmetros de mérito para determinação Cr, Cu, Ni, V e Zn em amostras de petróleo por ICP-OES.

Parâmetros	Cr	Cu	Ni	V	Zn
Faixa linear de trabalho (µg/L)	1-480	1-480	1-480	5-640	5-640
Coef. de correlação	0,9997	0,9997	0,9998	0,9998	0,9992
Slope (s L/µg)	2,4307	5,3153	1,2959	3,3444	1,8883
LOD (µg/g)	0,3	0,1	0,2	0,2	0,6
LOQ (µg/g)	0,8	0,4	0,7	0,7	2

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

Foram utilizadas 5 amostras de petróleo da Bacia Potiguar, codificadas da seguinte forma: P1, P2, P3, P4 e P5. O grau API das amostras são 11,66, 19,77, 21,01, 23,76 e 25,17 respectivamente. O que nos permite concluir que se trata de óleos médios e pesados.

Nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5 estão apresentados os resultados das concentrações, em ppm dos analitos monitorados, considerando os dois métodos de digestão, considerando o uso de ácido nítrico concentrado e diluído de forma comparativa.

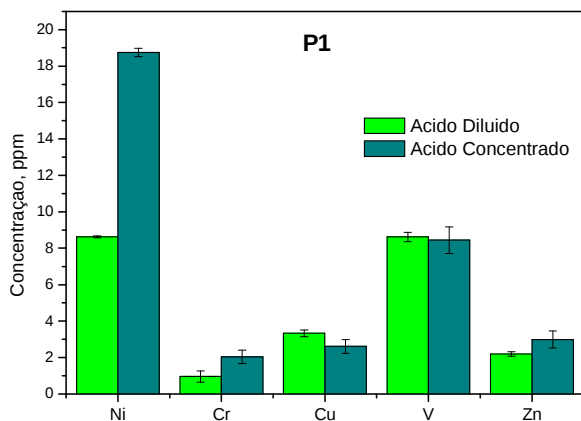


Figura 1. Comparativo das concentrações dos analitos Cr, Cu, Ni, V e Zn na amostra P1, usando ácido diluído e ácido concentrado.

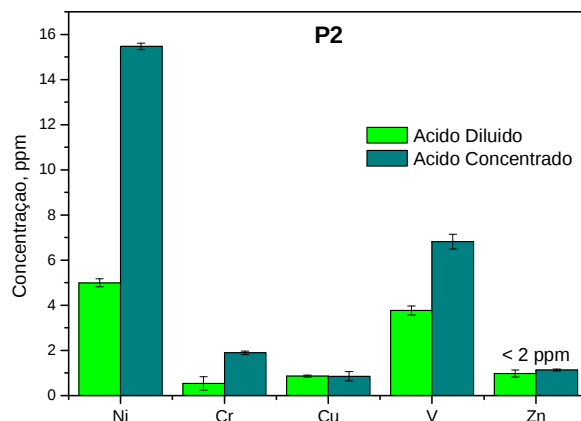


Figura 2. Comparativo das concentrações dos analitos Cr, Cu, Ni, V e Zn na amostra P2, usando ácido diluído e ácido concentrado.

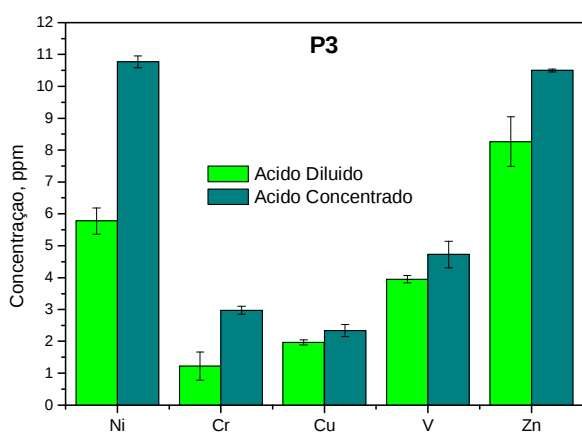


Figura 3. Comparativo das concentrações dos analitos Cr, Cu, Ni, V e Zn na amostra P3, usando ácido diluído e ácido concentrado.

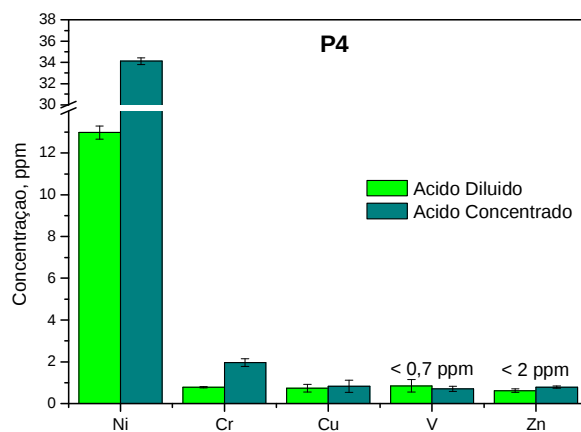


Figura 4. Comparativo das concentrações dos analitos Cr, Cu, Ni, V e Zn na amostra P4, usando ácido diluído e ácido concentrado.

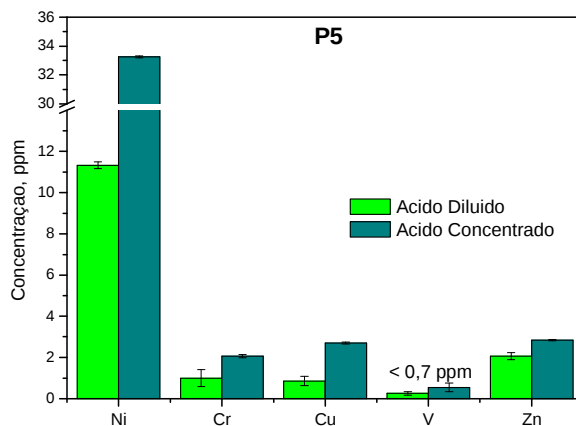


Figura 5. Comparativo das concentrações dos analitos Cr, Cu, Ni, V e Zn na amostra P5, usando ácido diluído e ácido concentrado .

Como se trata de petróleos médio a pesados, pode-se observar uma diferença significativa na forma como a extração dos analitos se dá frente a composição orgânica da matriz do petróleo. De forma geral temos uma maior concentração de Ni e V em todas as amostras, com exceção dos petróleos P4 e P5 que apresentaram V abaixo do limite de quantificação. Para o Ni fica evidente que o uso de ácido diluído não é uma boa opção de tratamento de amostra, uma vez que a diferença entre as concentrações obtidas usando digestão com ácido concentrado e ácido diluído foi bastante significativa. Este fato é facilmente explicado devido ao fato deste analito está associado às porfirinas, encontradas em petróleos, requerendo uma força ácida maior para sua completa extração da matriz.

Nas amostras P1, P2 e P4, o uso de ácido diluído foi tão eficiente quanto o ácido concentrado para Cu, Zn e V, atingindo no mínimo 90% de extração dos analitos com o uso do ácido diluído, com exceção do vanádio na P2. Os analitos Cu e Zn de forma geral demonstraram ser mais facilmente extraídos da matriz orgânica do petróleo, como V muitas vezes está associado às porfirinas tem sua extração mais dependente da força ácida no meio de digestão. A eficácia do uso de ácido diluído, depende das propriedades químicas da amostra e também do teor de matéria orgânica presente na matriz. Há casos, que se faz necessário o uso de ácido concentrado (GONZALEZ et al., 2009, KRUG, 2008, BIZZI et al., 2010). Para o Cr, o uso do ácido diluído não foi tão eficiente quanto o esperado, extraído apenas cerca de 50%. Isso pode ser explicado pelo fato do petróleo ser uma matriz complexa tanto em relação à sua composição quanto em relação ao elevado peso molecular dos compostos orgânicos que o compõem (THOMAS, 2004), sendo necessária uma maior concentração dos reagentes para degradar parcial ou totalmente a matriz, e assim deixar os analitos de interesse livres para a sua quantificação. Os resultados são preliminares, vale ressaltar que é possível melhorar a avaliação quanto ao uso do ácido diluído se novo planejamento experimental for realizado com objetivo de melhor compreender a atuação do ácido diluído com os outros fatores tempo de reação e potência.

Conclusões

Diante dos resultados apresentados, podemos concluir que a utilização da metodologia para a digestão e posterior determinação de metais usando ácido diluído não foi totalmente eficiente para amostras de petróleo com grau API baixo, ou seja, amostras médias a pesadas. Mas considerando analitos facilmente extraíveis não associados a porfirinas é possível ampliar o uso da digestão com ácido diluído de forma a contribuir com uma química mais verde.

Agradecimentos

A Agência Nacional de Petróleo, ao PRH 43, ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo, a Universidade Federal de Santa Catarina e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

Referências Bibliográficas

ASTM D7691 - 11 Método de Teste Padrão para Análise multielementar de óleos crus utilizando plasma indutivamente acoplado espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). <http://www.astm.org/Standards/D7691.htm>, acessado em 16 de agosto de 2012 as 15h04min.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. **Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2002, 57, 2121-2132.

BIZZI, C.A., et al. **Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid.** Analytical Methods, vol 2, p. 734-738, 2010.

GONZALEZ, M. H. , SOUZA ,G. B., OLIVEIRA, P. V., L. A., FORATO, NOBREGA, J. A. and NOGUEIRA, A. R. A., **Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: identification of reaction products,** Talanta, 2009, 79, 396–401.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras.** Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª edição. Piracicaba, SP: CENA/USP, 2008.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** 271 p. Rio de janeiro: Interciência. Petrobras, 2004.