

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão¹; Jildimara de Jesus Santana¹; Izabel Kaline da Silva Oliveira¹;
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa²; Djalma Ribeiro da Silva³

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra – alvarogusthavo@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, NUPPRAR – emily.tossi@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – djalmarib@gmail.com

RESUMO

Enxofre (S) é o terceiro elemento mais abundante no petróleo e é considerado um dos principais contaminantes presentes nessa matriz, podendo ocorrer nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio e CS₂. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos SO_x, que são poluentes atmosféricos e causadores da chuva ácida, elevando a acidez do solo. As principais técnicas utilizadas para determinação do teor de S em amostras de petróleo e seus derivados são: ICP-OES e UVF. Muitos laboratórios não dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos. A Cromatografia Iônica (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. A metodologia de preparo de amostra utilizada foi a digestão assistida por micro-ondas auxiliada pela ação oxidativa do H₂O₂. As análises por IC apresentaram %DPR entre 13,7-16,7% e, para efeitos da avaliação dos resultados obtidos, realizou-se a determinação de S na amostra em estudo utilizando o método oficial ASTM D5453-12, onde correlações entre 85,5-95,5% foram alcançadas, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

Palavras-chave: petróleo; enxofre; digestão assistida por micro-ondas; Cromatografia de Íons.

1. INTRODUÇÃO

A *American Society for Testing and Materials* [2011] define o petróleo como “uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, de ocorrência natural, contendo ainda compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e outros elementos”. É uma substância inflamável,

menos densa do que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro [SZKLO, 2008].

O registro do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações [THOMAS, 2004]. Segundo Gauto [2011], este combustível fóssil é responsável por mais de 50% da matriz energética mundial, sendo

uma matéria-prima essencial à vida moderna por ser o componente básico de combustíveis, lubrificantes, gás de cozinha, plásticos, tintas, asfalto, parafinas, fertilizantes entre outros.

O conhecimento da composição e das propriedades do petróleo utilizado permite a otimização do processo de produção com o intuito de obter um elevado número de produtos de alto valor comercial. Do ponto de vista ambiental, o conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos ambientais que poderão ser causados no processamento de determinado petróleo, bem como os impactos provenientes da utilização de seus derivados. Assim, a análise dos constituintes do petróleo ganha destaque fundamental afetando diretamente o processo de produção e o mercado dos produtos acabados. Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, mas, sobretudo é de grande importância industrial e comercial, uma vez que a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente [MELLO, 2007; HILÁRIO, 2015].

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo cru, onde seu teor em massa médio é de 0,65%. Ocorre em todos os tipos de petróleo nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo

nitrogênio e oxigênio, CS_2 , H_2S e, raramente, enxofre elementar. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos SO_x , que são poluentes atmosféricos e causadores da chuva ácida, do aumento da acidez do solo e responsáveis por problemas pulmonares na população [SANTELLI *et. al.*, 2008; SZKLO, 2008; BRASIL *et. al.*, 2012].

As principais técnicas utilizadas para determinação de teor de enxofre em amostras de petróleo e seus derivados são: Espectrometria de Fluorescência na Região do Ultravioleta (FUV), Espectrometria de Fluorescência de Raio-X com Energia Dispersiva (ED-XRF) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Porém, nem sempre os laboratórios dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos, de forma a se utilizar as técnicas já disponíveis.

A Cromatografia de Íons (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do

petróleo, em que se exige eficiência e rapidez na resposta. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. Diante dessa conjuntura, é proposto neste trabalho o desenvolvimento de um método de preparo de amostras de petróleo bruto, para determinação do teor de enxofre total por Cromatografia de Íons.

2. METODOLOGIA

Para realização deste trabalho foi utilizada uma amostra de petróleo pesado ($^{\circ}$ API 21,01) proveniente da Bacia Potiguar/RN. A metodologia adotada foi dividida em quatro etapas. Primeiro, a amostra foi homogeneizada em aquecedor com agitador magnético da Tecnal, modelo TE 085, à 80°C . Após homogeneização, foi pesado $\approx 0,1$ g da amostra, em triplicata, em tubos PTFE de sistema digestor. Em seguida, foi realizada a digestão assistida por micro-ondas das triplicatas utilizando um forno digestor da CEM, Modelo Mars Xpress. Os reagentes consumidos nesta etapa foram 50 μL de ácido fórmico 88% (v/v), marca J.T. Baker e 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), marca Dinâmica. A amostra foi digerida utilizando-se para tal uma potência

máxima de 600 W e um tempo total de 80 minutos divididos em duas etapas de 40 minutos. Dois programas de digestão foram utilizados, a diferir apenas a temperatura, sendo o primeiro realizado a 170°C e o segundo a 210°C .

Após digestão, as soluções dos digeridos foram filtradas utilizando filtros de nylon com $0,45\ \mu\text{m}$ de porosidade, tipo Millex[®] – HN (Millipore, Bedford, MA, EUA) e avolumados para 25 mL com água ultrapura tipo I em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) em tubos falcon graduados de 50 mL. Por fim, as soluções foram diluídas (1:10) com água ultrapura tipo I e submetidas à análises por Cromatografia de Íons (IC) para determinação do teor de enxofre, como sulfato (SO_4^{2-}). Para tal, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons da marca DIONEX, modelo ICS-2000, com gerador de eluente *in situ*, detector de condutividade e supressão eletroquímica.

As análises foram realizadas conforme procedimentos de ensaios internos da Central Analítica do NUPPRAR e com base na norma oficial 9056 A – *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography* [USEPA, 2000]. As condições empregadas no método cromatográfico estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições cromatográficas.

Especificação	
Coluna	IonPac AS19, 2x250 mm
Fluxo	0,25 mL/min
Eluente	10 mM KOH de 0-10 min, 45 mM KOH de 10-30 min
Loop	10 µL
Detector	Condutividade com supressão eletroquímica
Temperatura da coluna	30°C

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O enxofre total (S) foi determinado por Cromatografia de Íons, na forma do ânion sulfato (SO_4^{2-}), após etapa de oxidação do enxofre pela ação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os parâmetros de méritos obtidos, após calibração utilizando-se para isso padrões multielementares, DIONEX – Thermo Fisher Scientific, rastreáveis ao NIST, estão dispostos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Parâmetros de mérito obtidos para determinação de sulfato por IC.

Parametro de mérito	Resultado
Faixa linear (mg.L^{-1})	0,2 – 20,0
Equação da reta	$y = 0,6541x - 0,0834$
Coef. de correlação (r^2)	0,9998
LQ (mg.L^{-1})	0,20

Conforme Figura 1, apresentada a seguir, pode-se observar que a digestão auxiliada por micro-ondas da amostra de petróleo em estudo apresentou um resultado satisfatório, sendo possível notar uma diferença significativa na amostra quando comparado seu aspecto antes e após a etapa de digestão.

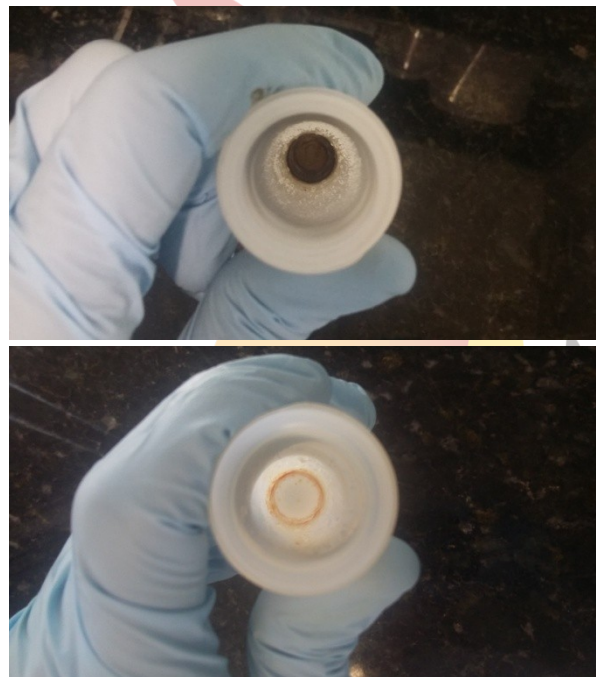


Figura 1: Amostra de petróleo em tubo digestor antes e depois da etapa de digestão auxiliada por micro-ondas.

Antes da realização da etapa de digestão das amostras de petróleo, os tubos digestores passaram por etapa de limpeza utilizando o mesmo programa de digestão em que as amostras foram digeridas para eliminação de possíveis interferentes. Pode-se observar no cromatograma do branco de digestão, Figura 2, que a intensidade do pico de sulfato

apresentado é praticamente nula, evidenciando que a limpeza realizada nos tubos antes da digestão foi eficiente. Além disso, pode-se inferir que não houve interferência/contaminação por parte dos reagentes utilizados ou por outras fontes que causassem uma errônea quantificação do analito de interesse.

Ao comparar o cromatograma da solução padrão de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$, Figura 3, com os cromatogramas apresentados na Figura 4 e 5, para a digestão realizada à 170°C e 210°C , respectivamente, pode-se observar que não houve variação significativa no tempo de retenção do pico de sulfato, evidenciando que a detecção, qualificação e quantificação de enxofre total a partir de sua oxidação a sulfato, é possível e satisfatória utilizando o método proposto.

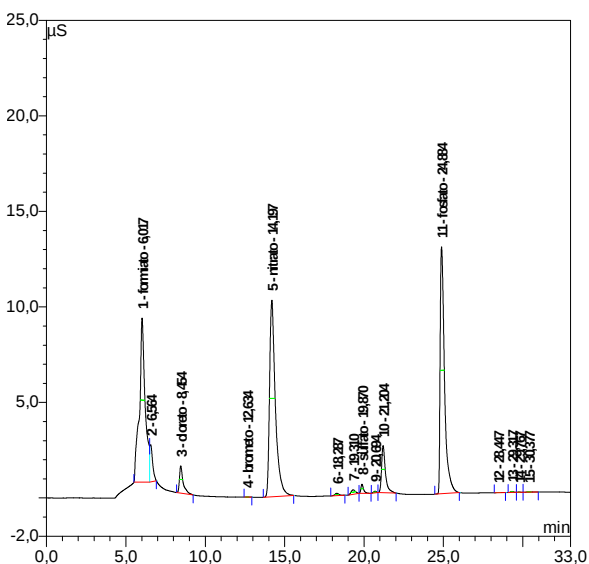


Figura 2: Cromatograma do branco da digestão.

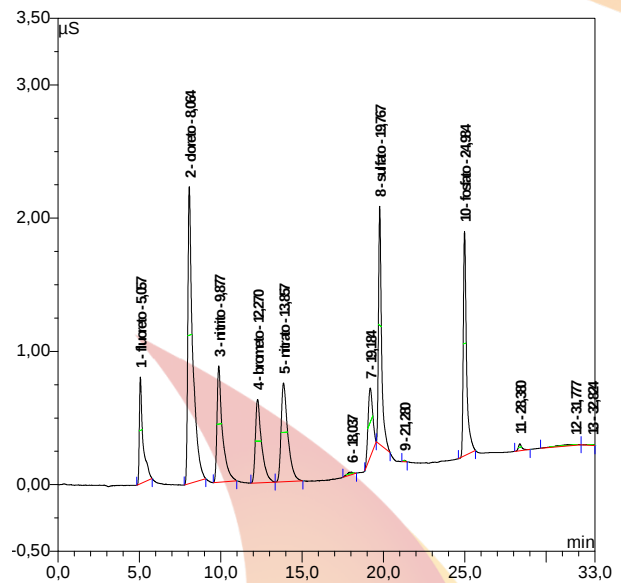


Figura 3: Cromatograma da solução padrão de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato.

Ao comparar os cromatogramas dispostos na Figura 4 e 5, pode-se verificar que o pico de sulfato da amostra digerida a 170°C apresenta uma maior intensidade quando comparado com o mesmo pico do cromatograma da amostra digerida a 210°C . A intensidade destes picos pode ser relacionada com as recuperações apresentadas na Tabela 3, onde o pico de sulfato de maior intensidade (digestão a 170°C) é coerente com a maior recuperação obtida, 95,47%.

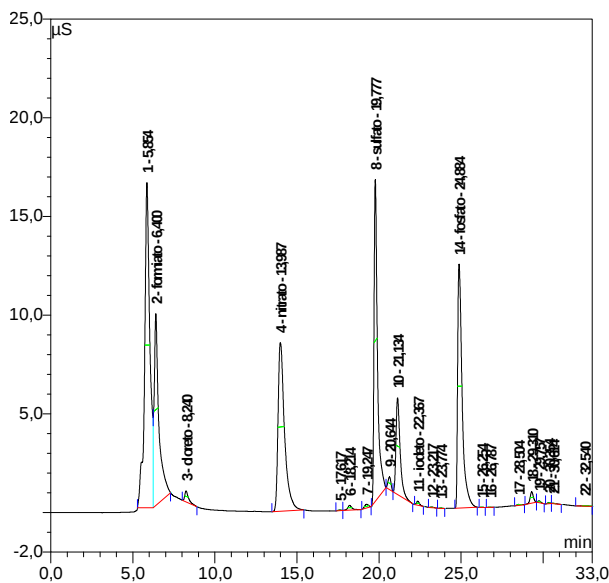


Figura 4: Cromatograma da amostra digerida a 170°C.

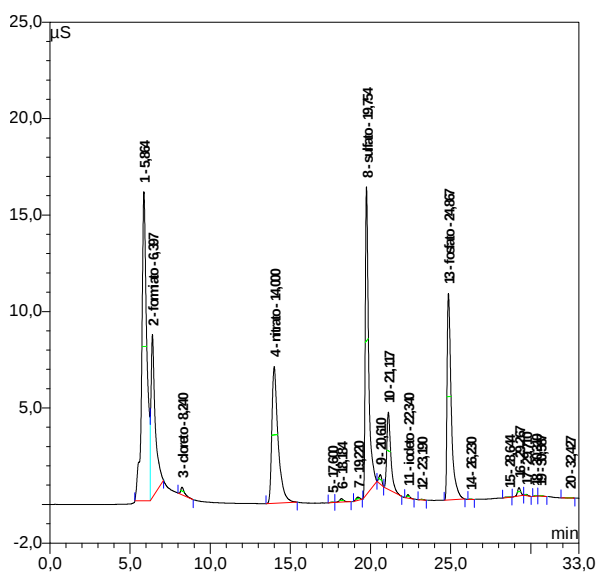


Figura 5: Cromatograma da amostra digerida a 210°C.

A amostra escolhida para a realização dos ensaios foi digerida conforme descrito na seção Metodologia, porém utilizando diferentes temperaturas no programa de digestão: 170°C e 210°C. Os resultados

obtidos, já convertidos a enxofre total, estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos por IC.

Temperatura	170°C	210°C
Média (mg S/kg)	3776,20	3263,56
DP	629,84	442,19
DPR (%)	16,68	13,55
Correlação (%)	95,47	82,51

Os valores das correlações apresentadas na Tabela 3, foram calculados com base no teor de enxofre (3955,25 mg S/kg) determinado pelo método oficial ASTM D5453, em um analisador de enxofre, por Fluorescência na Região do Ultravioleta, utilizando para tal o equipamento ANTEK 9000 HNS.

A partir das correlações alcançadas, nota-se que, temperaturas mais elevadas, possivelmente, podem diminuir a eficiência da digestão auxiliada por micro-ondas do petróleo utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou ainda, a perda deste por volatilização devido a uma maior pressão dentro do sistema, que tende a ser aliviada durante o processo de digestão, eliminando assim alguns gases.

Apesar da diferença de aproximadamente 13% nas correlações obtidas, ambos os métodos apresentaram valores de correlação dentro do aceitável (80

a 120%) pelo DOQ-CGCRE-008 (2011), demonstrando, desta forma, a eficiência do método do preparo escolhido em converter o enxofre total (S) disponível na amostra em sulfato (SO_4^{2-}) para, então, ser determinado pela técnica escolhida.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que a Cromatografia de Íons, apesar de não ser uma técnica usual para determinação do teor de enxofre em amostras de petróleo, pôde ser utilizada para determinação deste analito, entretanto a amostra deve ser submetida a um processo de preparo eficiente, a exemplo da digestão por micro-ondas.

Com base nos excelentes resultados alcançados para a determinação do teor de enxofre em amostra de petróleo pesado utilizando a metodologia apresentada neste trabalho, é interessante que se façam testes utilizando tal metodologia para a determinação de enxofre em amostras de petróleo de diferentes graus API, para que se possa avaliar a faixa de grau API em que o método proposto torna-se eficiente.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards*: section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania: ASTM, 2011.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. *Processamento de Petróleo e Gás*. LTC, 2012.

DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*, p. 1-19, 2011.

GAUTO, M. A. *Petróleo S. A.*: Exploração, Produção, Refino e Derivados. Ciência Moderna, 2011.

HILÁRIO, L. S. *Validação de Metodologia para Determinação de Teores de Enxofre em Petróleo pela Técnica de Fluorescência no Ultravioleta*. 2015, 90 p. Dissertação de

Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN.

MELLO, P. D. A. *Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado*. 2007, 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria-RS.

SANTELLI, R. E. *et al. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 63, p. 800-804, 2008.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. *Fundamentos do Refino do Petróleo: Tecnologia e Economia*. Interciência, 2008.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência, 2004.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography*, Method 9056 A, 2000.

