

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE AMOSTRA DE PETRÓLEO PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR ICP-OES

Izabel Kaline da Silva Oliveira¹, Álvaro Gustavo P. Galvão², Larissa Sobral Hilário³, Tatiane de A. Maranhão⁴, Djalma Ribeiro da Silva⁵

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo – izabelkaline@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo – alvarogusthavo@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo – [hilario.nupprar@gmail.com](mailto: hilario.nupprar@gmail.com)

⁴ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química – tatiane.maranhao@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – djalmarib@gmail.com

RESUMO

Dentre todos os contaminantes presentes no petróleo, o enxofre demonstra destaque devido aos grandes prejuízos que seus compostos causam como corrosão, contaminação de catalisadores, aumento da polaridade dos óleos resultando no aumento da estabilidade das emulsões, mau cheiro e determinam cor aos produtos finais. Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa um interesse na área da química analítica, como também é de grande importância industrial e comercial, visto que a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente. Assim, torna-se fundamental o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas que sejam capazes de determinar, com eficiência, os teores de enxofre nestas matrizes. Este trabalho apresenta uma metodologia de preparo de amostras de petróleo para determinação do teor de enxofre por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). A metodologia de preparo de amostra utilizada foi a digestão assistida por micro-ondas, onde seis amostras, de diferentes °API, provenientes da Bacia Potiguar, foram analisadas. Foi pesado $\approx 0,1$ g da amostra, em triplicata, em tubos do sistema digestor, adicionando ao tubo um volume de 6mL de HNO₃ 65% e 3mL de H₂O₂ 30% e submetida ao processo de digestão. As soluções dos digeridos foram diluídas (1:5) e submetidas à análise por ICP OES, com o intuito de determinar a concentração de enxofre. Testes de adição e recuperação foram realizados para avaliação da exatidão, apresentando resultados entre 83% e 92% dentro da faixa aceitável para esse tipo de matriz.

Palavras-chave: petróleo, enxofre, ICP OES

1. INTRODUÇÃO

O petróleo no estado líquido, trata-se de uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor podendo variar entre o negro e castanho claro [THOMAS, 2001]. Segundo a American Society for Testing and Materials [ASTM] o petróleo é definido como sendo uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser extraída em estado líquido.

O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de contaminantes como água, matéria inorgânica e gases [COUTINHO, 2005]. Em sua composição pode apresentar cerca de 90% de hidrocarbonetos como parafinas, naftênicos e aromáticos que confere característica desejada nos derivados e também os não hidrocarbonetos resinas, asfaltenos e compostos contaminantes nitrogenados, oxigenados e sulfurados que podem aparecer em toda a faixa de ebulição; de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (RIAZI, 2005).

Dentre todos os contaminantes presente no petróleo o enxofre exprime destaque devido aos grandes prejuízos que seus compostos causam por razões de corrosão, contaminação de catalisadores, aumento da

polaridade dos óleos resultando no aumento da estabilidade das emulsões, mau cheiro e determinam cor aos produtos finais. Além de tudo isso, os compostos de enxofre são tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases extremamente poluentes da atmosfera, os quais formam H_2SO_3 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) quando em contato com a umidade do ar [CANCIAN, 2010]. Sendo assim, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, sobretudo é de grande importância industrial e comercial [CANCIAN et al., 2010].

Considerando-se que a presença de compostos de enxofre no petróleo causa inúmeros prejuízos durante as etapas de produção e refino, torna-se fundamental o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas que sejam capazes de determinar, com eficiência, os teores de enxofre nestas matrizes. Uma técnica que pode ser utilizada para a determinação de enxofre em petróleo é a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Essa técnica baseia-se na medida da intensidade da radiação emitida quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. As espécies atômicas emitem linhas espectrais, tanto quantas forem

suas possíveis transições eletrônicas. As linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento e a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado.

Porém, a introdução de amostra dessa técnica é a etapa mais crítica sendo necessário uma etapa prévia de preparo da amostra para completa dissolução do analito de interesse, no caso o enxofre. Uma alternativa para o tratamento prévio de amostras com a matriz petróleo é a digestão ácida assistida por forno de micro-ondas. A digestão tem como objetivo eliminar a matéria orgânica da amostra, contribuindo para a determinação do analito de interesse em solução. Para isso é necessário o uso de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácidos minerais, como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) [Amorim et al., 2007; Kingston & Haswell, 1997]. Uma das grandes vantagens apresentadas pela digestão assistida por micro-ondas é o controle da potência do forno, o que permite a redução no tempo de digestão. Além disso, reduz os riscos associados aos métodos clássicos, tais como contaminação (os tubos são feitos de materiais pouco reativos que não contaminam a amostra) e perda dos elementos químicos voláteis [EVANGELISTA, 2011]. Este

trabalho apresenta uma metodologia de preparo de amostras de petróleo para determinação do teor de enxofre por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), que é uma técnica bastante sensível, boa seletividade e estabilidade, excelente reprodutibilidade, e rápida na obtenção dos resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo, em que se exige eficiência e rapidez na resposta.

2. METODOLOGIA

2.1. Instrumentação ICP-OES

Para a determinação de enxofre no petróleo foi utilizado o 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) usado para purgar a óptica e geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra foi usado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era 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. Para a digestão das amostras usou-se um forno digestor de vasos fechados assistido por microondas, modelo Mars X Press (Cem Corporation, USA). Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das amostras.

2.2. Reagentes, soluções e amostras utilizados no ICP-OES

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) (Vetec, Rio de Janeiro) destilado usando o destilador ácido TE-126 (Tecnal, Piracicaba/SP), H₂O₂ 30% (m/v) (Tédia Brazil) e água ultra-pura. Para o preparo da curva de calibração, foi utilizada uma solução de referência (SpecSol, São Paulo) de 1000 mg L⁻¹ de S 5 % (v/v) de HNO₃. Foram utilizadas seis amostras, de diferentes °API, provenientes da Bacia Potiguar.

2.3. Digestão das amostras para serem analisadas no ICP-OES

Todos os frascos foram cuidadosamente lavados com sabão neutro e água destilada, e depois de secos foram submetidos a um programa de limpeza, com ácido nítrico e água. Primeiro, as amostras foram

homogeneizada em aquecedor com agitador magnético da Tecnal, modelo TE 085, à 55°C. Após homogeneização, foi pesado ≈ 0,1 g da amostra, em triplicata, em frascos do sistema digestor e adicionados 6 mL de HNO₃ 65% e 3 mL de H₂O₂ 30%. Os reagentes permaneceram em contato com a amostras durante 10 minutos antes de serem levados ao digestor. Passado esse tempo, os frascos foram então submetidos ao programa de digestão apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Condições utilizadas para digestão de amostras de petróleo em forno micro-ondas.

Potência (W)	Ramp (min)	Hold (min)
250	10	5
400	10	3
500	10	3
0	-	-
650	5	3
0	-	2
850	5	5
0	-	2

Depois da digestão, os frascos foram removidos do forno de micro-ondas, e cuidadosamente abertos após o resfriamento até temperatura ambiente. Após a digestão e resfriamento dos frascos até temperatura ambiente, as soluções dos digeridos foram transferidas para tubos tipo Falcon graduados de 15 mL e avolumados com água ultrapura

para um volume de 15 mL. Por fim, as soluções foram diluídas (1:5) com água ultrapura e submetidas à análises por ICP OES, para determinação da concentração de enxofre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação do enxofre, uma curva de calibração de calibração externa preparada com padrões aquosos foi utilizada como estratégia de calibração numa faixa de concentração de 1-320 mg L⁻¹. Os parâmetros de méritos obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de mérito para determinação S em amostras de petróleo por ICP-OES.

Parâmetros	S (180,7nm)
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	1 -320
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	0,99507
Slope (s L/μg)	189,576
LOD (μg/g)	0,0002
LOQ (μg/g)	0,0006

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos para as seis amostras de petróleo através da determinação por ICP-OES. Como pode ser observada, a recuperação está dentro da faixa aceitável para esse tipo de matriz (80 a 120%) demonstrando assim, a eficiência do método do preparo escolhido.

Tabela 3: Resultados obtidos para determinação de S por ICP OES nas amostras de petróleo.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Média (mg L ⁻¹)	4121	289	505	349	3668	3478
Desvio Padrão	122	10	23	12	45	50
DPR%	2,96	3,42	4,64	3,48	1,24	1,44
Recuperação (%)	92	86	90	83	86	86

Para comprovar a eficiência da metodologia desenvolvida, as amostras foram analisadas pela técnica de Espectrometria fluorescência na região do ultravioleta (FUV), segundo norma oficial ASTM D5453. Esta técnica usa, como preparo da amostra, a diluição direta em tolueno, as quais foram pesadas aproximadamente 0,1g em um balão volumétrico de 10mL, avolumados com tolueno e homogeneizada por agitação e inversão e analisados no equipamento ANTEK 9000 HNS. Para efeito de comparação, resultados de três amostras foram apresentados na Tabela 4. Foi realizado o Teste t para observar se houve diferença significativa entre os valores das concentrações obtidos.

Tabela 4: Comparação entre as metodologias de preparo de amostras.

	Digestão (mg kg ⁻¹) por ICP-OES	Diluição direta (mg kg ⁻¹) Por FUV	t calculado	t tabelado
P1	4121	4138	0,076	4,30
P5	3668	3578	0,775	
P6	3478	3435	0,348	

Pode ser observado que os resultados são muito semelhantes, quase não havendo diferença entre eles. Todos os valores de t calculados ficaram menores que o t tabelado para 95% de confiança para n=3, indicando que não há diferença significativa entre as metodologias.

4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, a metodologia de preparo de amostra por digestão usando forno de micro-ondas e posterior determinação de enxofre por ICP OES apresentou um ótimo desempenho quando comparado com a diluição direta da amostra e quantificada em equipamento fundamentado em método oficial para determinação de enxofre em petróleo (ASTM D5453). Pode-se concluir que a utilização da metodologia proposta para a digestão e mostrou-se eficiente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ANP e à CAPES pelas bolsas de estudo concedidas, à

Central Analítica do NUPPRAR e à UFRN pela disponibilização dos equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

CANCIAN, R. V. *Estudo da distribuição de enxofre em frações destiladas de petróleos e análise multivariada das frações*. 2010. 156f. Dissertação (Mestrado de Química), Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas.Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2010.

CANCIAN, R. V.; MORIGAKI, M. K.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. *Análise Multivariada do Teor de Enxofre em Frações de Petróleo*. In:Seminário de Laboratórios do IBP, 3, 2010, Rio de Janeiro. -RJ. 2010.

COUTINHO, R. C. C., *Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleos*. 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. 1. ed.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Kuwait: American Society for Testing and
Materials International. 2005.

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



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br