

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento¹, Roberta Menezes Santos¹, Lisiane dos Santos Freitas^{1*}, Flaviana Cardoso Damasceno¹, Elina Bastos Caramão², Elton Franceschi²

¹ Universidade Federal de Sergipe -, UFS, Rod. Marechal Rondon, s/n – Jardim Rosa Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brasil, Tel: (+55) 79 3 2105 6897, Fax: (+55) 79 2105 6651, *e-mail: lisiane@ufs.br

² Universidade Tiradentes – UNIT, Av. Murilo Dantas, 300, Prédio do ITP, Farolândia, 49032-490, Aracaju, SE, Brasil, Tel: (+55) 79 3 218 2190, Fax: (+55) 79 32182190.

Resumo

Neste trabalho foi avaliado o comportamento da distribuição de compostos ácidos naftênicos nas frações de resinas do petróleo, após o fracionamento em sistema pressurizado de (S) saturados, (A) aromáticos, (R) resinas e (A) asfaltenos. A separação foi realizada em sistema *home made* com pressão constante (1500 psi) para avaliar a influência do efeito do fluxo de solvente, tamanho da coluna, quantidades de solvente e polaridade do solvente na separação das frações. A extração de troca iônica é utilizada como alternativa para a extração dos ácidos naftênicos da fração de resinas. A análise de todas as condições experimentais foi realizada por GC/MS e a melhor condição analisada por GC×GC/TOF-MS. Os resultados mostraram que as variáveis como quantidade de adsorvente e quantidade de benzeno utilizado para a extração de compostos aromáticos têm influência na identificação de ácidos naftênicos no petróleo. A técnica de cromatografia bidimensional abrangente mostrou-se muito importante para a análise qualitativa de ácidos, contribuindo para a identificação de ácidos cíclicos e com dois anéis na estrutura.

Palavras-chave: Petróleo, SARA, Ácidos, cromatografia.

1. Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, divididos em (P) parafinas, (I) isoparafinas, (O) olefinas, (N) naftênicos e aromáticos (P.I.O.N.A) ou compostos de família (S) saturados, (A) aromáticos, (R) resinas e (A) asfaltenos (SARA) (Ahmad et al., 2011). O fracionamento geralmente é realizado por cromatografia em coluna aberta (OCC), cromatografia líquida preparativa (PLC), cromatografia por fluido supercrítico (SFC) (Islas-Flores et al., 2005).

A OCC consome grande quantidade de solvente e tempo, enquanto o SFC é uma técnica de separação verde que necessita de um alto custo do aparato experimental para trabalhar na região crítica do fluido. A cromatografia líquida preparativa pode ser usada para otimizar a quantidade do solvente e a fase estacionária, ter mais controle de fluxo e pressão proporcionando maior repetibilidade dos resultados.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Devido a complexidade do petróleo e necessário a separação de frações para a obtenção segura da composição dos constituintes minoritários (ácidos naftênicos, compostos nitrogenados, compostos sulfurados entre outros). Os ácidos naftênicos apresentam baixa volatilidade, são quimicamente estáveis, podem agir como surfactantes das emulsões, provocam a corrosão nos equipamentos de refinaria, além de contribuir para a toxicidade de vários organismos causando problemas ao meio ambiente marinho (Meihan et al., 2008).

O petróleo tem grande quantidade de isômeros ácidos e outros compostos que podem interferir na análise destes compostos, portanto as separações multidimensionais são idealmente adequadas para enfrentar os desafios analíticos associados à determinação desses compostos em amostras de petróleo (Nizio et al, 2012).

Para a determinação de compostos ácidos é necessário o uso de métodos analíticos de separação eficientes capaz de assegurar o maior número de informações de forma simples segura e confiável. Por isso o presente trabalho estudou as correlações entre as frações de hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos com a determinação de ácidos naftênicos analisados por GC/MS e GC×GC/TOF-MS, após a separação empregando um sistema *home made* de coluna preparativa pressurizada.

2. Metodologia

2.1. Amostras e Reagentes

A amostra de petróleo utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa PETROBRAS. Para a separação das classes de compostos presentes nos maltenos foram removidos os asfaltenos de acordo com o procedimento descrito por Shi et al., 2010. Hexano, benzeno, diclorometano, metanol, éter etílico, acetona e ácido fórmico de grau analítico (Merck, Darmstadt, Germany) foram usados para a limpeza das amostras e para obtenção das frações nas extrações em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida, respectivamente. A eluição dos compostos foi realizada em sistema pressurizado com coluna de sílica e a fração de resinas (compostos polares) foram separadas e transferidas para cartuchos com fases estacionárias comerciais NH₂ (Strata - aminopropyl silica) da Phenomenex para isolamento dos compostos ácidos.

2.2. Fracionamento do petróleo em coluna sílica gel

O sistema de fracionamento pressurizado é composto por um reservatório de solvente

ligado a uma bomba de HPLC por um tubo de polietileno (1.0 m × 3.0 mm), uma coluna de aço inoxidável (30 cm × 5 mm) empacotada com sílica gel (0.040–0.063 mm, Merck, Darmstadt, Germany). O sistema opera com pressão constante de 1500 psi. O fracionamento foi otimizado usando 4 variáveis e 9 experimentos. As variáveis foram: razão amostra/adsorvente, volume/ fluxo de solvente e razão benzeno/hexano para extração das frações aromáticas, conforme mostrado na Tabela 1. O petróleo foi adicionado ao topo da coluna (30 ou 50 cm). O solvente pressurizado passa através da coluna e as frações coletadas. Quatro solventes, com aumento de polaridades foram usados e produzidas 4 frações da seguinte forma: hexano (F1), hexano/benzeno (F2), benzeno/acetona/diclorometano (F3) e metanol (F4).

Tabela 1. Condições de fracionamento das amostras de petróleo.

Exp.	Coluna (cm)	Amostra/Adsorvente (g/g)	Fluxo (mL min ⁻¹)	Solução de BH*	
				benzeno/hexano (v/v)	volume (mL)
1	30	0,04	0,5	0,5	15
2	30	0,06	0,5	0,5	15
3	30	0,09	0,5	0,5	15
4	30	0,03	0,5	0,05	15
5	30	0,03	0,5	0,1	15
6	30	0,03	0,5	0,1	25
7	30	0,03	1	0,1	25
8	50	0,04	0,5	0,5	15
9	50	0,02	0,25	0,5	15

* B/H = benzeno/hexano

2.3. Remoção dos ácidos por extração em fase sólida

Na SPE, a fase estacionária comercial NH₂ foi usada de acordo com Conto et al., 2012 para limpeza da fração (F3) obtida do fracionamento utilizando coluna de sílica. O cartucho de SPE com 500 mg de fase estacionária foi condicionado com 5 ml de hexano. Depois, a fração com ácidos foi eluída através da coluna e os interferentes removidos por eluição com 10 mL de hexano. A extração da fração ácida da amostra foi realizada por eluição com 20 mL de éter etílico contendo 10% (v/v) de ácido fórmico. Subsequentemente, a fração ácida foi seca sob fluxo de gás N₂. Uma amostra de 1000 mg L⁻¹ foi derivatizada para posterior análise cromatográfica.

2.4. Análises cromatográficas

Inicialmente, a fração ácida foi derivatizada com N-tert-butildimetilsilil-N-metil-trifluoroacetamida (MTBDSTFA) conforme metodologia descrita por Campos et al., (2009). A fração ácida foi dissolvida em 200 µL de diclorometano e transferida para um frasco e

adicionado 20 μL de agente derivatizante. Esta adição foi realizada em atmosfera inerte sob aquecimento a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min, depois diluída em 1 mL de diclorometano e analisada por cromatografia gasosa. As análises cromatográficas no GC/qMS foram conduzidas em equipamento da Shimadzu, modelo QP 5050A, equipado com coluna capilar OV-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). As injeções foram realizadas no modo split (1:20) a 280 $^{\circ}\text{C}$, usando gás de arraste hélio (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99.999% purity) sob fluxo 1 mL min^{-1} . O detector Quadrupolo foi operado em modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV) e a temperatura de interface 300 $^{\circ}\text{C}$. A programação da rampa foi 75 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min.

O sistema bidimensional foi otimizado usando um GC \times GC/TOF-MS Pegasus IV system (Leco Instruments, Saint Joseph, MI, USA), equipado com um Agilent 6890N GC (Agilent Technology, DE 153 Wilmington, USA), um modulador de jato quadrupolo de nitrogênio líquido e um amostrador automático CTC-Combi Pal (NC USA). Na primeira dimensão (1D) foi empregada uma coluna DB-5 (30m x 0.25 mm x 0.25 μm) e na segunda dimensão (2D) uma coluna DB-17ms (1.94 m x 0.18 mm x 0.18 μm). O injetor foi mantido a 280 $^{\circ}\text{C}$, usando gás hélio (1 mL min^{-1}). A programação da temperatura foi inicialmente mantida a 40 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min e depois aumentada para 120 $^{\circ}\text{C}$ com taxa 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, depois 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ e logo depois aquecido 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 270 $^{\circ}\text{C}$ por 10 min.

A temperatura da coluna na segunda dimensão, após otimização, foi mantida em 30 $^{\circ}\text{C}$ acima do forno principal. A linha de transferência MS e a temperatura foram ambas 200 $^{\circ}\text{C}$, energia de ionização (70 eV). Faixa de massa 50–500 u, 250 scans/s e a voltagem do detector (1550 V). O processamento dos dados foi realizado utilizando software Leco ChromaTOF, versão 3.32.

3. Resultados e Discussão

3.1. Procedimento de fracionamento em cromatografia sob pressão

Os resultados de recuperação em massa (%) obtida com o fracionamento em coluna de sílica mostraram recuperação satisfatória com valores entre 95,9 e 100,6%. Os compostos mais polares foram removidos da coluna com metanol na última fração com percentual de massa entre 1,5% e 11,81%. O experimento 4 com baixa recuperação de hidrocarbonetos apresentou a maior recuperação na terceira fração. Por outro lado, os experimentos 2, 3 e 5 mostraram pouca recuperação da fração 3 e alta recuperação das frações de hidrocarbonetos.

A relação amostra/adsorvente influenciou na recuperação das três frações iniciais. Analisando os gráficos observou-se que quanto maior a remoção da fração 1, menor a recuperação para as frações 2 e 3. Os experimentos 1, 2 e 3 mostraram que a medida que aumenta a relação amostra/adsorvente maior a massa das frações de hidrocarbonetos. A fração 1 apresentou pouco afinidade com a sílica e foi facilmente solúvel em solvente apolar. A relação entre a fase estacionária e os compostos pode ser explicada pela seletividade que depende da capacidade que o adsorvente possui em reter alguns compostos e discriminar outros. Segundo, Li et al., (1998), os hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo não têm afinidade com a sílica, portanto não são retidos na coluna, mas os compostos polares podem ter interações como dipolo/dipolo, ligação de hidrogênio e outros que mais atraem fase estacionária.

A amostra utilizada neste trabalho apresentou 31,3% em massa de compostos aromáticos. Para remover esses compostos foram realizados testes com concentração variada de benzeno. Forças de solventes inadequadas resultaram em muita sobreposição entre as frações quando a coluna de sílica foi usada para separar aromáticos de outros compostos presentes na amostra. Nos experimentos 1, 4, 5 foi possível avaliar a influência do benzeno na segunda fração. A recuperação com 0,05, 0,1 e 0,5 de relação benzeno/hexano encontrou 14,1%, 25,8% e 29,4%, respectivamente. Embora os testes tenham obtido os menores valores em relação à amostra, a recuperação aumenta com maiores concentrações de benzeno. O volume de 15 e 25 mL e o solvente de fluxo 0,5 e 1,0 mL min⁻¹ (experimentos 5, 6 e 7) foram avaliados, mas a separação total não foi efetiva. Com relação ao comprimento da coluna, o aumento proporcionou um aumento correspondente no número de pratos teóricos e facilitou a separação dos picos. Os compostos polares com forte interação com sílica movimentaram o tempo de eluição e ficaram mais retidos na coluna. Nos experimentos 1 e 9 a coluna de comprimento foi aumentada de 30 a 50 cm e a fração 1 diminuiu de 38 a 36% em peso e a fração 2 de 29,5 a 24% em peso, mas a fração 3 aumentou de 27,6 e 29,6% em massa, respectivamente, demonstrando que não houve diferenças significativas na separação das frações.

3.2. Caracterização dos compostos ácidos

3.2.1. Análises GC/qMS

As amostras foram analisadas por GC/qMS e os resultados mostrados quanto aos ácidos naftênicos. Os ácidos naftênicos $Z = 0$, $Z = -2$, $Z = -4$, $Z = -6$ corresponde aos ácidos naftênicos de cadeia acíclica e ácidos de 1, 2 e 3 anéis,

respectivamente, conforme mostrado na Tabela 2. A distribuição de ácidos depende dos experimentos, mas os ácidos acíclicos correspondem a mais de 72% dos ácidos presentes na amostra.

Tabela 2. Distribuição semiquantitativa dos ácidos naftênicos fracionados por cromatografia pressurizada.

Experimentos	Z=0 (%)	Z=-2 (%)	Z=-4 (%)	Z=-6 (%)
1	81,7	11,1	7,2	-
2	80,8	14,4	4,2	-
3	76,1	15,8	-	8,1
4	72,1	12,0	9,8	6,2
5	91,2	8,8	-	-
6	81,0	14,5	4,4	-
7	78,1	17,2	4,8	-
8	92,27	4,69	0,90	2,14
9	94,36	2,19	1,77	1,68

Foram encontrados 27 ácidos naftênicos distribuídos na faixa de C6 a C20 carbonos. Os compostos ácidos contendo 1 anel apresentaram baixa massa molecular com número de carbonos C6 a C8, enquanto que os compostos com 2 anéis (acima de C10).

3.2.2. Análises GC×GC/TOF-MS

A Figura 1 mostra os gráficos de dispersão para a classe de compostos de acordo com a estrutura e o número de anéis.

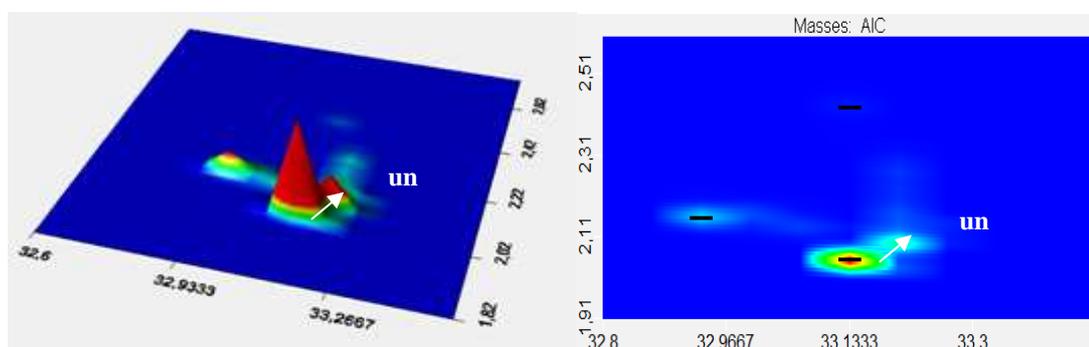


Figura 1: Região expandida dos cromatogramas do GC×GC/TOF-MS dos ácidos contendo compostos desconhecidos com ácidos lineares co-eluídos (C11, Z=0; m/z =243) e cíclicos (C11, Z= -4; m/z = 239).

A distribuição dos ácidos mostraram a complexidade da amostra, mesmo após o processo de fracionamento. Os ácidos foram distribuídos no espaço de acordo com a estrutura. A série de ácidos lineares eluídas anteriormente e a retenção na segunda dimensão aumentou e foram separados os ácidos com anéis na estrutura. Na cromatografia bidimensional foi possível identificar uma maior quantidade de compostos ácidos, mostrando que muitos isômeros não foram identificados pela cromatografia monodimensional. A sensibilidade da análise está relacionada com a menor interferência da linha de base e ao aumento da resolução do sistema de modulação que promove a detecção de componentes traço no espaço. Uma grande quantidade de co-eluições foi encontrada usando o GC/qMS.

Em particular, co-eluição de compostos com 2 ou mais ciclos e ácidos lineares, bem como os compostos individuais quase foi impossível de caracterizar. Algumas das co-eluições podem ser resolvidas por GC×GC/TOF-MS outras somente com muitas etapas de fracionamento e GC×GC.

4, Conclusões

Os resultados reportados evidenciam a necessidade de uma etapa de pré-separação bem elaborada envolvendo processos de extração, separação e derivatização química, antes das análises por GC/qMS, para a caracterização completa dos ácidos naftênicos em petróleo. O processo de separação da amostra em frações foi capaz de eliminar a grande quantidade de compostos interferentes, mas os ácidos podem ser extraídos em frações de hidrocarbonetos e consequentemente não foi identificado corretamente quando o fracionamento não foi eficiente. As variáveis adsorvente/amostra, quantidade de benzeno e taxa de fluxo influenciou na recuperação de compostos ácidos da amostra.

A elucidação da composição do petróleo por GC/qMS ou GC×GC/TOF-MS foi essencial para este tipo de amostra na melhor determinação de compostos ácidos conhecidos. Como GC×GC/TOF-MS é uma técnica que fornece consideráveis seletividades químicas, sendo indicada para análises de petróleo, mostrando ser adequada para realizar uma limpeza da amostra, reduzindo as co-eluições e identificando maiores quantidades de compostos ácidos.

Agradecimentos

O trabalho foi apoiado financeiramente pelo CNPq e FAPITEC.

Referências

- Ahmad, M. I., Zhang, N., Jobson, M. 2011. Chemical Engineering Research and Design, 89, 410-420.
- Campos, M. C. V., Oliveira, E. C., Filho, P. J. S. Piatnicki, C. M. S., Caramão, E. B. 2006, Journal of Chromatography A. 1105, 95-105.
- De Conto, J. F. B. Nascimento, J.S., deSouza, D. M. B., da Costa, L. P., Egues, S.M. da S., Freitas, L. dos S., Benvenuti, E.V. 2012. Journal Separation Science, 35, 1044-1049.
- Dutriez, T., Thiébaud, D., Courtiadea, M., Dulot, H., Bertoncini, F., Hennion, M-C. 2013. Fuel, 104, 583–592.
- Islas-Flores, C.A., Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C. 2005. Energy & Fuels, 19, 2080-2088.
- Liar, Y., Deng, X., Yu, W. Fuel, 1998, 17, 4, 211-284.
- Machado, M.E., Caramão, E.B., Zini, C.A. Journal of Chromatography A. 2011, 1218(21), 3200-3207
- Meihan, X., Scott, A.C., Fedorak, P.M., Bataineh, M., Martin, A. Environmental. Science Technology. 2008, 42, 1290–1295.
- Nizio, K.D., McGinitie, T.M., Harynuk, J.J. 2012. Journal of Chromatography A, 1255, 14, 12-23.
- Rogers, V.V., Liber, K., Mackinnon, M.D. 2002. Chemosphere, 48, 519–527.
- Shi, Q., Hou, D., Chung, K. H., Xu, C., Zhao, S., Zhang, Y. 2010. Energy Fuels 24, p. 2545-2553.