

Determinação de metais e metalóides por ICP OES e ICP-MS em petróleos leves e pesados após combustão iniciada por micro-ondas

Diogo P. de Moraes (PG)¹, Fabiane G. Antes (PG)¹, Juliana S. F. Pereira (PG)¹, Liange O. Diehl (PG)¹, Lucas Schmidt (PG)¹, Edson I. Müller (PQ)¹, Juliano S. Barin (PQ)¹, Maria F. P. Santos (PQ)², Regina C. L. Guimarães (PQ)², Teresa C. O. Fonseca (PQ)², José N. G. Paniz (PQ)¹, Érico M. M. Flores (PQ)¹*flores@quimica.ufsm.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

² Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello- CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ.

Palavras Chave: combustão iniciada por microondas, petróleo, metais, metalóides, ICP-MS, ICP OES.

Introdução

O petróleo geralmente é produzido na forma de emulsões com água podendo conter elevadas concentrações de metais, oxigênio, nitrogênio, sal, entre outros. A presença de alguns metais, principalmente, Ni, V, Ba, Ca, Mg, Fe, Sr, Na e K, pode ser responsável por problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e poluição nas refinarias. Dessa forma, a determinação de metais deve ser feita, rotineiramente, nas refinarias de petróleo. Com este propósito, a técnica de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é uma alternativa para a decomposição de matrizes complexas, como petróleos leves e pesados. Os riscos de contaminação e perdas por volatilização são minimizados, além de permitir o uso de ácidos diluídos para a absorção dos gases gerados durante a combustão, o que reduz as interferências na determinação de metais e metalóides por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) devido ao elevado teor de ácido nos digeridos. Neste trabalho é proposto um método para decomposição de petróleos leves e pesados por MIC para posterior determinação de Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, e Zn por ICP OES e ICP-MS. Para comparação dos resultados, as amostras de petróleos também foram digeridas por decomposição por via úmida assistida por micro-ondas.

Resultados e Discussão

As amostras de petróleo foram aquecidas em estufa a 60 °C e homogeneizadas por 20 minutos utilizando um agitador mecânico a 240 rpm. Após, foram feitos invólucros contendo a amostra utilizando filmes de polietileno comerciais e estes foram selados sob aquecimento. Posteriormente, os invólucros foram colocados sobre um disco de papel filtro, posicionado na base de um suporte de quartzo. Após a adição de 50 µl de uma solução de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹, o suporte com a amostra foi posicionado no interior de um frasco de quartzo contendo 6 ml de HNO_3 (1 a 14 mol l⁻¹). Os frascos foram fechados e pressurizados com 20 atm de

oxigênio. A combustão das amostras foi feita em forno de micro-ondas com 5 min de irradiação em potência de 1400 W. A determinação dos metais e metalóides foi feita por ICP OES e ICP-MS. Para a determinação de Cr e Fe por ICP-MS, foi utilizada a cela dinâmica de reação (DRC) contendo gás amônia para eliminação de interferências poliatômicas. Os resultados obtidos por MIC, utilizando HNO_3 diluído (2 mol l⁻¹) como solução absorvedora, apresentaram concordância superior a 95% quando comparados aos resultados obtidos por decomposição por via úmida para todos os elementos estudados. Utilizando HNO_3 1 mol l⁻¹, recuperações não quantitativas (na faixa de 45 a 70%) foram obtidas para As, Ba, Cr, Li, Mn e Sr. É importante destacar que, embora o uso da decomposição por via úmida apresentou resultados concordantes com MIC, o uso de ácidos concentrados não é desejável para posterior determinação de metais e metalóides por ICP-MS devido à possíveis interferências. Consequentemente, os limites de detecção obtidos por decomposição por via úmida foram superiores aos obtidos por MIC e alguns elementos, como As, Cr, Rb, Se e Sr foram detectados somente nos digeridos obtidos após decomposição por MIC. Foram feitos ensaios de recuperação dos analitos e recuperações entre 97 e 103% foram obtidas utilizando HNO_3 2 mol l⁻¹. A concordância com o valor certificado para As, Ba, Na, Ni, Se e V, no material de referência certificado NIST 1634c foi superior a 98%. O teor de carbono residual nos digeridos obtidos por MIC foi inferior a 0,6%, enquanto que por via úmida foi de 17%.

Conclusões

A técnica de MIC mostrou-se adequada para a decomposição de petróleos leves e pesados para determinação de metais e metalóides por ICP OES e ICP-MS. Foi possível decompor até 8 amostras, simultaneamente, em apenas 25 minutos e utilizando HNO_3 2 mol l⁻¹, o que representa um importante aspecto da química verde.

Agradecimentos

CENPES-PETROBRAS, FAPERGS, CNPq, UFSM.