

Determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru utilizando microemulsão por SIMAAS

Maciel Santos Luz* (PG), Pedro V. Oliveira (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05508-000 São Paulo-SP *maciel@iq.usp.br

Palavras chave: microemulsão, óleo cru, Cr, Fe, Ni, V, SIMAAS

Introdução

O petróleo consiste basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos e aromáticos, com certa quantidade de elementos metálicos, sendo os principais Ni, V e Fe. Nas muitas frações do petróleo os metais podem ser introduzidos por diversas rotas, por exemplo, na corrosão durante a estocagem ou processamento do óleo cru¹. Alguns metais afetam negativamente muitos processos que ocorrem durante as etapas de fracionamento do óleo cru e seus derivados, sendo o envenenando de catalisadores um dos principais. Quantidades mínimas de ferro, níquel e vanádio, em cargas de estoques de craqueamento catalítico, afetam a atividade do catalisador e resulta em elevada formação de gás e coque, reduzindo os rendimentos da gasolina. Em termos de controle das emissões provenientes da queima de combustíveis, a determinação de elementos traços em óleo cru é de primordial importância na obtenção de uma avaliação correta do impacto ambiental, principalmente considerando-se regiões de alta concentração automotiva ou nas cercanias de centrais termoeletricas²⁻³. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é a proposição de um método rápido, simples para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS).

Resultados e Discussão

Material de referência certificado (NIST 1634c) e uma amostra de óleo cru foram utilizados no desenvolvimento do procedimento experimental. Hexano foi utilizado para diluição das amostras e Triton X-100 para formação da microemulsão. Para otimização dessas variáveis, massas (~100 mg) da amostra foram previamente diluídas em volume fixo de hexano (1 mL), variando-se a concentração de Triton X-100 [0,5; 1,0; 5,0; 7,0 e 10% (v/v)] preparadas em 1% (v/v) de HNO₃ com diluição para 25 mL com água deionizada. Fixando-se a melhor concentração de Triton X-100 variou-se a concentração de hexano [0; 5,0; 10 e 30% (v/v)]. A melhor condição para diluição e estabilidade da microemulsão foi 5,0% (v/v) de hexano e 7,0% (v/v) de Triton X-100 em 1,0% (v/v) de HNO₃.

A melhor condição de compromisso para a determinação simultânea dos elementos foi obtida a partir das curvas de pirólise e atomização. A melhor condição encontrada foi de 1400°C para pirólise e 2400°C para atomização. Volume de 20 µL de solução 1g/L de Pd foi usado como modificador químico, principalmente para estabilização de compostos de V⁴. Além do modificador químico foi utilizado modificador permanente de 350 µg NbC (PF=3500°C), obtido termicamente de acordo com procedimento descrito na literatura⁵. Foi constatado aumento de sensibilidade de 15% (Ni) até 60% (Cr) em comparação com tubo não modificado com NbC. Esses resultados devem estar relacionados à menor interação carbono/analito, minimizando a formação de compostos refratários. Esta hipótese ainda será melhor investigada. O CRM analisado apresenta valor certificado somente para Ni (17,54±0,21 mg/kg) e V (28,19±0,40 mg/kg). As recuperações das análises (n=3) desse material variaram de 70-110%. As concentrações de Cr e Fe na amostra de óleo cru, usando o método proposto, foram comparadas com aquelas obtidas após digestão em forno de micro-ondas. Os resultados foram concordantes a um nível de 95% comparando os dois métodos.

Conclusões

A determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru por SIMAAS pode ser realizada utilizando microemulsão formada entre amostra diluída com hexano e Triton X-100 em HNO₃. Considerando o tempo para obtenção de um resultado analítico (amostragem, programa de aquecimento e aquisição dos dados) de, aproximadamente 3 min. para n=3 repetições, e desconsiderando a calibração, é possível a determinação de até 8 amostras/h.

Agradecimentos

CNPQ – INCTAA – FAPESP – CAPES – IQ USP

¹ Korn M.G.A., Santos D.S.S.S., Welz B., Vale M.G.R., Teixeira A.P., Lima D.C., Ferreira S.L.C., *Talanta*, **2007**, 73, 1-11.

² Bettinelli M., Spezia S., Baroni, U., Bizzarri G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1995**, 10, 555-560.

³ Lin C.Y., *Ocean Engineering*, **2000**, 27, 589-601.

⁴ Silva M.M., Damin I.C.F., Vale M.G.R., Welz B., *Talanta*, **2007**, 71, 1877-1885.

⁵ Souza A.L., Oliveira P.V., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, DOI: 10.1039/b917373k.