

DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO UTILIZANDO APENAS H₂O₂

Palavras-Chave: DECOMPOSIÇÃO, PETRÓLEO, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Autores(as):

LAÍS IKAWA NAKASHIMA, IQ - UNICAMP

EDUARDA QUADROS MACHADO, IQ - UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). MARCO AURÉLIO ZEZZI ARRUDA, IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Nos últimos tempos, têm sido frequente o desenvolvimento de estratégias analíticas de preparo de amostra para determinação elementar do petróleo (1). A determinação elementar é de extrema importância, pois traz muitas informações geológicas importantes. A razão V/Ni, por exemplo, é um importante parâmetro para determinação de sua fonte de origem (2), além de fornecer informações sobre local, idade e profundidade do poço de origem desse óleo (3). Com isso, se têm maior entendimento sobre os efeitos que a presença e a concentração desses elementos têm na qualidade do óleo, assim como os produtos gerados a partir dele (4). As elevadas concentrações de Ni e V, podem ser prejudiciais durante o processamento e refino do óleo, causando geração de produtos indesejados (5) por causa da característica que esses elementos têm de se acumularem na superfície dos catalisadores irreversivelmente (6).

Para a determinação elementar por métodos espectrométricos, uma etapa de preparo de amostras para possibilitar a análise é necessária, principalmente por se tratar de uma matriz complexa, que apresenta alta viscosidade e concentração salina (7). O preparo de amostra impacta todas as subseqüentes etapas de uma análise química e é, por isso, fundamental para uma determinação dos analitos inequívoca. Uma amostra que teve preparo adequado ajuda a melhorar a separação e detecção, além de preservar os instrumentos utilizados em sua análise (8).

Atualmente, são utilizados métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas com o uso de agentes oxidantes fortes e elevadas temperatura e pressão. Entretanto, apesar de ser um excelente ácido inorgânico para decomposição de amostras, o HNO₃ é um reagente corrosivo, que gera subprodutos indesejados e requer muito cuidado no manuseio e tratamento de resíduos. Recentemente, a busca por alternativas ao uso de ácidos em decomposição tem crescido junto a tendência de usar reagentes menos poluentes e prejudiciais. Dessa forma, tentativas de usar o peróxido de hidrogênio têm sido bastante estudadas (12) e se mostrado promissoras, uma vez que é um reagente de baixo custo,

de fáceis acessibilidade e manejo, e mais seguro e ambientalmente correto, por seus produtos serem apenas H_2O e O_2 (9).

A decomposição do petróleo não é simples e, muitas vezes, requer uma quantidade considerável de reagente, o que torna a micro decomposição vantajosa nesse aspecto. Ademais, nesse processo, o óleo tende a aderir nas paredes do recipiente devido à elevada viscosidade e, para evitar perdas, pode ser importante fazer o uso de um suporte para essa amostra, como papel filtro e cápsulas (10).

Assim, tendo em vista as vantagens que o uso de agentes oxidantes alternativos traz, frente ao uso de ácidos, este trabalho visa otimizar o método para micro decomposição de amostras de petróleo usando H_2O_2 assistida por micro-ondas, que é também um forte oxidante e é usado, neste caso, como reagente para a produção *in situ* de ácido nítrico (12).

METODOLOGIA:

1) MICRO DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS E AVALIAÇÃO DO USO DE SUPORTES:

Inicialmente foi avaliado a necessidade de utilização de suportes para a decomposição do petróleo, visando minimizar perdas durante a decomposição das amostras devido à elevada viscosidade da amostra que pode ficar aderida nas paredes do frasco de decomposição. Dentre os suportes avaliados, foram feitos experimentos com o uso de papel filtro, cápsula de gelatina e sem o uso de suporte algum, neste caso o óleo foi pesado diretamente no frasco de decomposição. O petróleo leve foi pesado em cada suporte com massas de amostra entre 2 e 3 mg. Cada suporte foi, então, colocado em vials de 2 mL de Teflon® que continham 300 μL de H_2O_2 para a decomposição em sistema micro-ondas de acordo com o programa de aquecimento mostrado na Tabela 2. Foi avaliada a concentração de peróxido em concentrações de 30 e 50% (v/v). O método foi comparado com os resultados obtidos pelo método de decomposição convencional utilizando 80 mg de petróleo, 10 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de H_2O_2 .

Etapa	Potência, W	Tempo, min
1	400	5
2	790	20
3	320	3

Tabela 2: Programa do micro-ondas utilizado na decomposição

O aparelho utilizado para decomposição foi um sistema micro-ondas DGT-100 Plus (Provecto Analítica, Jundiaí, Brasil).

2) ANÁLISE ELEMENTAR PARA AVALIAÇÃO DO MÉTODO:

Para avaliar a eficácia do método, após a decomposição, Ni e V foram determinados, por meio de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), empregando um equipamento iCAP TQ (Thermo Fischer Scientific, Alemanha) em diferentes modos, como mostra a Tabela 3, a fim de eliminar interferências durante a determinação desses elementos, principalmente $^{44}Ca^{16}O$ e $^{23}Na^{37}Cl$ para ^{60}Ni e $^{36}S^{15}N$, $^{38}Ar^{13}C$ e $^{37}Cl^{14}N$ para ^{51}V .

Elemento	Cela de Reação/Colisão
^{60}Ni	KED (He)
^{51}V	O_2

Tabela 3: Elementos, razão massa/carga (m/z) e respectivos modos de aquisição

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A produção de HNO_3 *in situ* usando peróxido de hidrogênio como reagente ocorre, possivelmente, devido ao aumento da concentração de nitrato após aquecimento em micro-ondas e sua reação com água provinda da decomposição do H_2O_2 (12). A formação, então, do ácido nítrico está relacionada, provavelmente, com o oxigênio e o nitrogênio presentes no ar atmosférico do interior do frasco em equilíbrio com o H_2O_2 da solução(11). O ácido produzido é consumido na decomposição da amostra e os produtos são H_2O e O_2 (9).

Na Tabela 4, os resultados da determinação de Ni e V nas amostras são mostrados tanto para a decomposição com HNO_3 , quanto com H_2O_2 . É possível notar que para ambos os analitos o peróxido 50% (v/v) proporcionou uma recuperação de mais de 80%, já o de concentração de 30% (v/v), apesar de não ter boa recuperação para Ni, para V usando papel filtro, chegou a 70%, quando comparados aos resultados obtidos pela decomposição convencional utilizando ácido concentrado para a decomposição. Essa diferença de resultados entre as decomposições com suporte de papel filtro e sem, podem ser explicadas pela tendência do petróleo em aderir à parede do frasco, principalmente quando submetido à aquecimento e alta pressão, o que não ocorre quando se usa um suporte permeável, como o papel filtro.

Os resultados acima de 80% demonstram a capacidade do peróxido em ser usado com agente oxidante para decomposições, mesmo de matrizes complexas, como o petróleo, o que mostra o potencial do método desenvolvido.

Além disso, o RCC das amostras foi determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICPOES) e foi menor que 0,1%, o que mostra que a decomposição das amostras de petróleo foi completa. → Isso para todas as condições? Mesmo para as com 30%??

Condição	HNO_3 , $\mu\text{g g}^{-1}$		H_2O_2 , $\mu\text{g g}^{-1}$		Concordância, %	
	Ni	V	Ni	V	Ni	V
1	H_2O_2 30%		$2,1 \pm 0,4$	$5,6 \pm 3,6$	47,41	58,53
2	$4,5 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,5$	49,17	72,51
3	H_2O_2 50%		$3,8 \pm 0,8$	$7,9 \pm 1,1$	85,18	82,60

Tabela 4: Comparação entre o uso de HNO_3 e H_2O_2 , usando diferentes condições de decomposição para determinação de Ni e V.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS:

Dessa forma, é possível afirmar que o H_2O_2 50% (v/v) tem maior potencial na decomposição do petróleo, bem como a utilização do papel filtro se mostra bastante promissora. No entanto, ainda é necessário investigar a eficiência da decomposição usando o papel filtro e o peróxido 50% (v/v), juntos, uma vez que ambos, separadamente, possuem boa recuperação. Ademais, investigar o uso da cápsula de gelatina com ambas as concentrações de peróxido é importante, já que é um outro tipo de suporte, e, também, é necessário avaliar o método para outros elementos.

BIBLIOGRAFIA

1. DOS ANJOS, Shirlei L., ALVES, Jeferson C., ROCHA SOARES, Sarah A., ARAUJO, Rennan G.O., DE OLIVEIRA, Olivia M.C., QUEIROZ, Antonio F.S. and FERREIRA, Sergio L.C. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. *Talanta*. v. 178, p. 842–846. 2018. DOI 10.1016/j.talanta.2017.10.010.
2. QUADROS, Daiane P.C., CHAVES, Eduardo S., LEPRI, Fábio G., BORGES, Daniel L.G., WELZ, Bernhard, BECKER-ROSS, Helmut and CURTIUS, Adilson J. Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of ni and v as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels*. v. 24, n. 11, p. 5907–5911. 2010. DOI 10.1021/ef100148d.
3. MELLO, Paola A., PEREIRA, Juliana S.F., MESKO, Marcia F., BARIN, Juliano S. and FLORES, Erico M.M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. 2012.
4. DE SOUZA, Roseli M., SARACENO, André L., DA SILVEIRA, Carmem Lúcia P. and AUCÉLIO, Ricardo Q. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. v. 21, n. 11, p. 1345–1349. 2006. DOI 10.1039/b605643c.
5. DE SOUSA, Juliana M., CASSELLA, Ricardo J. and LEPRI, Fábio G. Evaluation of Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ni and V Extraction from Off-Shore Brazilian Crude Oils. *Energy and Fuels*. v. 33, n. 11, p. 10435–10441. 2019. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b01068.
6. SHANG, Hui, LIU, Yu, SHI, Jin Chun, SHI, Quan and ZHANG, Wen Hui. Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil. *Fuel Processing Technology*. v. 142, p. 250–257. 2016. DOI 10.1016/j.fuproc.2015.09.033.
7. SOUZA, M. O., DA SILVA, F. L.F., MATOS, W. O. and FERREIRA, R. Q. Optimization of the ICP OES operational parameters for determination of metals in heavy crude oil after microwave digestion. *Revista Virtual de Química*. v. 9, n. 4, p. 1658–1671. 2017. DOI 10.21577/1984-6835.20170095.
8. CHEN, Yi, GUO, Zhenpeng, WANG, Xiaoyu and QIU, Changgui. Sample preparation. 2008.

9. AMIN, Mohammad Mehdi, HASHEMI, Majid, EBRAHIMPOUR, Karim and CHAVOSHANI, Afsane. Determination of parabens in wastewater and sludge in a municipal wastewater treatment plant using microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Health Engineering and Management*. v. 6, n. 3, p. 215–224. 2019. DOI 10.15171/EHEM.2019.24.
10. BRESSANI, Flavia A, SILVA JOAQUIM A NÓBREGA, Hamilton O, COSTA, Leticia M and RITA NOGUEIRA, Ana A. DIGESTÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE ENCAPSULADO EM FORNO DE MICROONDAS COM RADIAÇÃO FOCALIZADA POR ADIÇÃO DE AMOSTRA AO REAGENTE PRÉ-AQUECIDO. 1210.
11. FIGUEIREDO, Eduardo Costa, DIAS, Jailson Cardoso, KUBOTA, Lauro Tatsuo, KORN, Mauro, OLIVEIRA, Pedro Vitoriano and ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. Influence of microwave heating on fluoride, chloride, nitrate and sulfate concentrations in water. *Talanta*. v. 85, n. 5, p. 2707–2710. 2011. DOI 10.1016/j.talanta.2011.08.003.
12. SILVA, Ana Beatriz Santos, LEAL, Ketolly Natane da Silva, ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. An acidless microwave-assisted wet digestion of biological samples as a greener alternative: applications from COVID monitoring to plant nanobiotechnology. Aceito.