

Decomposição por Via Úmida Assistida por Radiação Micro-Ondas/Ultravioleta de Amostras de Petróleo e Posterior Determinação de Elementos Terras Raras por USN-ICP-MS

Alessandra S. Henn^{1*}, Juliana S. F. Pereira², Érico M. M. Flores³

1. Estudante de PG da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM; *alessandrahenn@gmail.com

2. Pesquisador do Depto. de Química Inorgânica, UFRGS, Porto Alegre/RS

3. Pesquisador do Depto. de Química, UFSM, Santa Maria/RS

Palavras Chave: *Petróleo, Micro-ondas, Terras Raras*

Introdução

Informações relacionadas aos processos de transformações geológicas, grau de maturidade, origem e tipo, podem ser obtidos por meio da determinação de elementos terras raras (REEs) no petróleo.¹ No entanto, devido às baixas concentrações em que estes elementos se encontram e a dificuldade de decomposição deste tipo de amostra, a determinação de REEs em petróleo pode ser considerada um desafio. Entre os métodos comumente utilizados para a decomposição de petróleo, cabe ressaltar a decomposição por via úmida, assistida por radiação micro-ondas (MAWD) ou com aquecimento convencional. Contudo, nestes métodos, geralmente é requerido o uso de ácidos concentrados na etapa de decomposição, o que pode causar interferências na etapa de medição dos analitos. Com o objetivo de contornar algumas desvantagens relacionadas aos métodos clássicos de decomposição, algumas alternativas têm sido propostas recentemente, dentre elas a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas combinada com a radiação ultravioleta (MW-UV-AD)², que permite a decomposição de elevadas massas de amostra, com uso de ácidos diluídos. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o uso da MW-UV-AD para decomposição de petróleos visando a posterior determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com nebulizador ultrassônico (USN-ICP-MS).

Resultados e Discussão

A decomposição das amostras de petróleo por MW-UV-AD foi feita em um forno de micro-ondas Multiwave 3000® (Anton Paar, Áustria) equipado com 8 frascos de quartzo (80 ml, 80 bar, 280 °C) nos quais foi feita a inserção de lâmpadas de cádmio de baixa pressão preenchidas com argônio. Sob irradiação com micro-ondas, a lâmpada emite radiação com comprimentos de onda na região do ultravioleta. Neste procedimento foi utilizada massa de amostra de 350 mg, 10 ml de solução digestora e o programa de irradiação utilizado foi: 10 min de rampa; 400 W/10 min; 10 min de rampa; 900 W/10 min; 0 W/20 min. A eficiência de decomposição foi avaliada pelos teores de carbono residual (RCC) e acidez residual. Foram avaliadas concentrações de HNO₃ de 3, 5, 7, 10 e 14 mol l⁻¹. Com o uso de HNO₃ 3 mol l⁻¹ a decomposição não foi completa. Foi observado que a acidez residual foi superior com o uso de concentrações maiores de ácido nítrico, por outro lado, o RCC permaneceu cerca de 15 mg C/100 mg de amostra, com o uso de diferentes concentrações de HNO₃. Este fato demonstra que é possível reduzir a concentração de ácido

utilizado, obtendo eficiência de decomposição similar ao uso de ácidos concentrados e diminuindo a acidez final das soluções resultantes, minimizando interferências na etapa de determinação. A eficiência da decomposição também foi avaliada com a adição de H₂O₂ como agente auxiliar. Estes estudos foram feitos de diferentes formas: através da adição de 1, 2, 3 ou 4 ml de H₂O₂ 30% (m/m) e fixando a concentração de HNO₃ em 5 mol l⁻¹ ou variando a concentração de HNO₃ (3, 3,5, 4 e 4,5 mol l⁻¹). Nestes estudos foi possível verificar que concentrações de HNO₃ de 3 mol l⁻¹, juntamente com o uso de 4 ml de H₂O₂ foram adequadas para a decomposição de 350 mg de petróleo. A eficiência de decomposição foi avaliada para massas maiores de petróleo (400 e 500 mg), contudo foi observado que o petróleo não foi totalmente digerido com o uso de HNO₃ 3 mol l⁻¹. Entretanto, com o aumento da concentração de HNO₃ para 4 mol l⁻¹ o petróleo foi totalmente decomposto, mesmo com o uso de 500 mg de amostra. Os resultados obtidos após a determinação de REEs por USN-ICP-MS nos digeridos apresentaram concordância superior a 95% quando comparados com os resultados obtidos pela análise por ativação neutrônica. A exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaios de recuperação, onde recuperações entre 95-103% foram obtidas.

Conclusões

O método de MW-UV-AD foi considerado adequado para a decomposição de petróleos para a posterior determinação de REEs por USN-ICP-MS. Cabe destacar que neste método foi possível utilizar soluções diluídas de HNO₃ para a decomposição de até 500 mg de petróleo. A possibilidade de decompor massas elevadas de petróleo é um aspecto importante na determinação de REEs, devido à baixa concentração destes elementos neste tipo de amostra. Além disso, o uso de ácidos diluídos pode minimizar interferências durante a determinação dos analitos e permite a obtenção de menores valores de branco e, portanto, menores limites de detecção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENPES/PETROBRAS, à CAPES, ao CNPq e à FAPERGS.

¹ Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fuel*, 2008.

² Florian, D., Knapp, G., High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis, *Anal. Chem.*, 2001.