



UFSM

Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS DE PETRÓLEO E POSTERIOR
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR
ICP-MS**

Juliana Severo Fagundes Pereira

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2011

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE
PETRÓLEO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS
POR ICP-MS**

por

JULIANA SEVERO FAGUNDES PEREIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS – Brasil

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE
PETRÓLEO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS
POR ICP-MS**

elaborada por

JULIANA SEVERO FAGUNDES PEREIRA

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM-RS)

Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Dr. Ricardo Erthal Santelli (UFRJ-RJ)

Dra. Teresa Cristina Oliveira da Fonseca (CENPES/PETROBRAS-RJ)

Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM-RS)

Santa Maria, 13 de setembro de 2011.

RESUMO

Neste trabalho, a determinação de elementos terras raras (REE) em petróleo por ICP-MS foi avaliada utilizando diferentes sistemas de nebulização (nebulizador pneumático concêntrico e nebulizadores com sistema de dessolvatação com nebulizador pneumático (APEX) e nebulizador ultrassônico), onde a vazão do gás de nebulização, potência do plasma e desempenho frente a diferentes concentrações de HNO_3 , Ba e NaCl, foram investigados. Para a decomposição de petróleos, oito métodos de preparo de amostras foram investigados: decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob pressão de oxigênio (MW- O_2 -AD), combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada (FMIC), extração assistida por ultrassom (USAE) e por radiação micro-ondas (MAE), combustão iniciada por micro-ondas (MIC), decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD) e decomposição por via seca. Cada método foi otimizado em função de vários parâmetros e foram empregadas dez amostras de petróleo com diferentes características (API 10,8 a 23,5). Com o uso do nebulizador ultrassônico, melhores limites de detecção foram obtidos em comparação com o nebulizador concêntrico e o sistema APEX. Utilizando os nebulizadores com sistema de dessolvatação, não foram observadas interferências espectrais na etapa de determinação dos analitos utilizando concentração de HNO_3 de até $1,4 \text{ mol l}^{-1}$. Com relação aos métodos de decomposição avaliados, os métodos de MW- O_2 -AD e FMIC não foram adequados para a decomposição de petróleo, além de apresentarem riscos operacionais durante o tratamento da amostra. Com o uso dos métodos de extração assistidos por micro-ondas e ultrassom, não foram obtidas recuperações quantitativas para todos os analitos e, desta forma, estes métodos também não foram adequados para extração de REE de petróleo. Os métodos de MAWD, MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca permitiram a decomposição completa dos petróleos e baixos valores de carbono residual foram obtidos. Com relação aos métodos de MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca foi possível utilizar ácidos diluídos para a decomposição de massas, relativamente, elevadas de petróleo, o que é um aspecto importante para minimização no consumo de reagentes e geração de resíduos, obtenção de menores valores de branco e diminuição de interferências na etapa de determinação. Massas de petróleo de 0,2, 0,5 e 0,5 g foram decompostas utilizando MIC e MAWD e MW-UV-AD, respectivamente. O método de decomposição por via seca foi efetivo com o uso de até 3 g de petróleo, utilizando temperaturas máximas de aquecimento de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ visto que, em temperaturas superiores, foram observadas perdas dos analitos, principalmente, em amostras com elevada concentração de cloreto. Os métodos de MAWD, MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca foram adequados para a decomposição de petróleos com diferentes características, possibilitando a posterior determinação de REE. A exatidão dos métodos de preparo de amostras estudados foi avaliada através da comparação com os resultados obtidos após análise por ativação neutrônica (NAA). Foi obtida concordância superior a 95% comparando os resultados obtidos por NAA com os métodos de MAWD, MW-UV-AD e MIC e determinação por ICP-MS. Para cada método de preparo, também foram feitos ensaios de recuperação, onde recuperações quantitativas foram obtidas para todos os analitos.

ABSTRACT

In this work, the determination of rare earth elements by ICP-MS was evaluated using different systems for nebulization step (concentric and desolvation using microconcentric and ultrasonic nebulizers) and nebulizer gas flow rate and RF power. The performance of the nebulizers was investigated in the presence of different concentration of HNO₃, Ba and NaCl. For crude oil digestion, eight sample preparation methods were investigated: microwave-assisted acid digestion (MAWD), microwave-assisted-UV digestion (MAWD), microwave-assisted acid digestion under oxygen pressure (MW-O₂-AD), microwave-induced combustion (MIC), focused-microwave-induced combustion (FMIC), dry ashing and microwave (MAE) and ultrasound (USAE) assisted extraction. These methods were optimized based on some parameters and further applied for ten crude oil samples with different densities (API 10,8 to 23,5) in order to evaluate the digestion efficiency. With the use of ultrasonic nebulizer, better limits of detection were obtained in comparison with concentric and APEX nebulizers. Using HNO₃ concentration up to 1.4 mol l⁻¹, no interferences were observed in the determination step when the nebulizer with desolvation systems were applied. Concerning the sample preparation method evaluated, using MW-O₂-AD and FMIC, crude oil digestion was not suitable and operational risks were observed during the sample treatment. With the use of extraction methods based on microwaves and ultrasound, analytes recoveries were not quantitative and these methods were not suitable for rare earth elements extraction from crude oil samples, even after optimization of the operational conditions. For the methods based on MAWD, MW-UV-AD, MIC and dry ashing, crude oil digestion was complete and low values of residual carbon content were obtained. Concerning the MW-UV-AD, MIC and dry ashing methods, it was possible to use diluted acid for digestion of high samples masses that is an important aspect to reduce reagent consumption and residues generation, and also results in low blank values, minimizing interferences in the determination step. Sample masses in the range of 0.2 to 0.5 were decomposed by MIC and MAWD and MW-UV-AD, respectively. Using dry ashing, crude oil digestion was complete with samples masses up to 3 g and temperature set at 500 °C and when high temperatures were used, analyte losses were observed, mainly for samples with high chlorine content. The MAWD, MW-UV-AD, MIC and dry ashing were suitable for crude oil digestion with different properties for further rare earth elements determination. Accuracy was evaluated by comparing the results obtained with those using neutron activation analysis (NAA). Agreement better than 95% was obtained comparing the results of NAA with those obtained after crude oil digestion by MAWD, MW-UV-AD, MIC and dry ashing and analytes determination by ICP-MS. Analyte recovery tests were also performed and quantitative recoveries were obtained for all analytes.

1. INTRODUÇÃO

Diversas informações relacionadas aos processos de transformações geológicas, grau de evolução de determinados fluidos e rochas, origem e tipo de petróleo, grau de maturidade, migração, etc., podem ser obtidas por meio da determinação de elementos terras raras (REE) no petróleo. Além disso, o conhecimento da concentração destes elementos no petróleo pode ser utilizado para estabelecer uma correlação entre o óleo formado e a rocha geradora, sendo que esta informação pode ser útil em atividades de exploração.¹⁻⁵ Apesar da relevância em determinar estes elementos em petróleo, poucos trabalhos foram encontrados na literatura relacionados a este tema.^{1-2,4-9}

A determinação de REE em petróleo pode ser considerada um desafio, principalmente devido às baixas concentrações em que se encontram neste tipo de amostra. Além disso, a análise de petróleo é, normalmente, dificultada quando comparada a amostras de natureza biológica, águas, entre outras. Assim, é necessário utilizar técnicas que permitam a determinação destes elementos em baixas concentrações. Entre as técnicas mais utilizadas, e que possuem sensibilidade adequada para a determinação de REE, pode-se citar a análise por ativação neutrônica (NAA), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). No entanto, a técnica de NAA não é normalmente disponível nos laboratórios, pois necessita de um reator nuclear, requer elevado tempo de análise, produz lixo radioativo e não é apropriada para a determinação de todos os elementos terras raras.¹⁰⁻¹¹ Por outro lado, a técnica de ICP OES pode apresentar interferências espectrais na determinação de REE devido à sobreposição de linhas de emissão e, algumas vezes, pode não ser adequada para a determinação de baixas concentrações dos analitos.^{10,12} Neste sentido, grande parte dos trabalhos relacionados à determinação de REE em diversas matrizes utiliza a técnica de ICP-MS, principalmente devido à elevada sensibilidade para a determinação destes elementos.^{1-2,7-11,13-20} No entanto, os elementos terras raras são susceptíveis a interferências espectrais críticas causadas por íons poliatômicos na determinação por ICP-MS.²¹⁻²⁴ Outro problema associado ao uso da técnica de ICP-MS para a determinação de REE é o efeito da concentração de ácido²⁵⁻²⁹ utilizado na etapa de preparo de amostras, visto que as amostras devem ser submetidas a uma etapa prévia de decomposição. Este aspecto faz com que seja necessário utilizar métodos de preparo de amostras com elevada eficiência e que resultam em uma solução com menor concentração de ácidos.

Quando se trata do desenvolvimento de métodos de preparo de amostras, alguns aspectos devem ser considerados, como simplicidade, uso de pequeno volume de ácidos ou

preferencialmente, uso de ácidos diluídos e elevada frequência de análise.³⁰⁻³¹ Adicionalmente, a possibilidade de decompor massas elevadas de amostra é uma vantagem bastante importante quando se trata da determinação de analitos presentes em baixas concentrações, como no caso, dos elementos terras raras em petróleo. Entre os métodos comumente utilizados para a decomposição de petróleos, cabe ressaltar a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), decomposição por via seca em forno mufla e métodos de combustão em sistema fechado (bomba de combustão e frasco de Schöniger). O método de MAWD tem sido aplicado para a decomposição de vários tipos de amostra, com elevada eficiência.³² Entretanto, foi encontrado somente um trabalho na literatura que relata o uso deste método para a decomposição de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras⁵. Com relação ao método de decomposição por MAWD, geralmente é requerido o uso de ácidos concentrados na etapa de decomposição o que, por sua vez, pode causar interferências na etapa de medição dos analitos.³³ A decomposição por via seca, apesar de ser considerada um método simples, de baixo custo e que permite elevada eficiência de decomposição, é susceptível a perdas de analito por volatilização e, desta forma, a escolha da temperatura adequada é um aspecto crítico.³⁴ Os métodos de decomposição por combustão, como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger apresentam algumas desvantagens como baixa frequência analítica, pois somente uma amostra pode ser processada por vez, não permitem a aplicação de uma etapa de refluxo e, ainda, pequena massa de amostra pode ser decomposta (frasco de Schöniger), entre outras.³⁵⁻³⁶

Com o objetivo de contornar algumas desvantagens associadas aos métodos clássicos de decomposição, algumas alternativas têm sido propostas recentemente para a decomposição de amostras, como o método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC)³⁷ e o uso do método de MAWD combinado com radiação ultravioleta³⁸ (MW-UV-AD) ou com pressurização dos frascos com oxigênio (MW-O₂-AD)³⁹. Estes métodos permitem a decomposição de massas relativamente elevadas de amostra, com uso de ácidos diluídos.³⁷⁻

³⁹ No entanto, até o momento, estes métodos não foram avaliados para decomposição de petróleo para posterior determinação de REE.

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um procedimento para a determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y em petróleos por ICP-MS. Neste caso, com o objetivo de contornar possíveis interferências espectrais causadas sobre a determinação destes elementos, vários sistemas de nebulização foram investigados: nebulizador concêntrico com câmara de nebulização e os nebulizadores microconcêntrico e ultrassônico com sistema de dessolvatação. O desempenho dos nebulizadores foi avaliado em função da vazão do gás de nebulização e potência do plasma, com o objetivo de obter maior sensibilidade e menor taxa de formação de óxidos.

Adicionalmente, o desempenho dos nebulizadores foi avaliado frente a alguns interferentes. Em uma segunda etapa do trabalho, oito métodos de preparo de amostras foram investigados para petróleo visando a posterior determinação de REE. Estes métodos foram otimizados com o objetivo de seguir algumas premissas buscadas no desenvolvimento de métodos de decomposição como, elevada frequência analítica, decomposição de massas elevadas de amostra, uso de ácidos diluídos, conforme recomendações da química verde, e elevada eficiência de decomposição. Os métodos avaliados foram baseados no uso da decomposição por MAWD, MW-UV-AD, MW-O₂-AD, MIC, combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada (FMIC), decomposição por via seca e métodos de extração assistida por micro-ondas (MAE) e por ultrassom (USAE). A avaliação da exatidão foi feita através dos resultados obtidos para determinação de REE por ICP-MS, após os diferentes métodos de decomposição e também, com os valores encontrados por NAA. Adicionalmente, foram feitos ensaios de recuperação dos analitos utilizando uma emulsão sintética de petróleo onde foi adicionada uma concentração conhecida dos elementos terras raras.

5. CONCLUSÕES

De forma geral, neste trabalho, buscou-se desenvolver procedimentos analíticos para a determinação de elementos terras raras em petróleos. Para isso, diferentes sistemas de nebulização (nebulizador concêntrico, APEX e ultrassônico) foram investigados para a determinação dos analitos por ICP-MS e, para o tratamento das amostras de petróleo, oito métodos de preparo foram avaliados. Conforme pode ser observado abaixo, esta seção foi subdividida em itens de acordo com os resultados e conclusões obtidos neste trabalho:

- ✓ **Sistemas de nebulização empregados na determinação de elementos terras raras por ICP-MS:** conforme esperado, foi observado que o nebulizador ultrassônico e o sistema de nebulização APEX apresentaram sensibilidade muito superior e menor taxa de formação de óxidos no plasma, em comparação com o nebulizador concêntrico. No entanto, com uso do nebulizador ultrassônico, os LODs para os analitos foram inferiores (de duas a cinco vezes) aos LODs obtidos com o sistema APEX. Adicionalmente, o desempenho destes sistemas de nebulização foram avaliados frente à diferentes concentrações de Ba e HNO_3 e foi observado que o nebulizador ultrassônico apresentou maior tolerância em relação a diferentes concentrações de Ba. Por outro lado, com o uso dos dois sistemas de nebulização (APEX e US) não foram observadas interferências na determinação dos analitos utilizando HNO_3 com concentração de até $1,4 \text{ mol l}^{-1}$. Desta forma, as possíveis interferências causadas sobre a determinação de REE (relacionadas à formação de óxidos e concentração de Ba e HNO_3) foram minimizadas após conveniente escolha e otimização do sistema de nebulização, escolha dos isótopos mais adequados e avaliação dos possíveis interferentes. Adicionalmente, algumas das interferências espectrais observadas na determinação de REE também poderiam ser contornadas com o uso de um equipamento de ICP-MS de alta resolução.
- ✓ **Métodos de preparo de amostras:** a viabilidade de oito métodos de preparo para amostras de petróleo foi investigada visando à determinação de REE por US-ICP-MS. Os métodos foram desenvolvidos e/ou avaliados considerando a possibilidade de análise de massas elevadas de amostra, decomposição com ácidos diluídos, frequência de análise e elevada eficiência de decomposição. Sob este aspecto, os métodos baseados na decomposição por MW- O_2 -AD e FMIC não foram adequados para a decomposição de petróleo tendo em vista os riscos operacionais (MW- O_2 -AD) e baixa eficiência de decomposição (FMIC).

- ✓ Com relação aos métodos de extração foi possível obter recuperações quantitativas somente para La. Adicionalmente, recuperações quantitativas foram obtidas para Ce e Y utilizando o método de MAE. No entanto, para os outros analitos (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y), as recuperações foram cerca de 50% utilizando o método de USAE e entre 50 a 90% para o método de MAWD. Desta forma, estes métodos também não foram adequados para o tratamento das amostras de petróleo para posterior determinação de REE.
- ✓ Apesar da aplicabilidade do método de MAWD para a decomposição de petróleos e posterior determinação de REE, foi necessário utilizar ácidos concentrados para digestão das amostras, o que por sua vez, pode causar interferências na etapa de medição dos analitos por ICP-MS. Adicionalmente, os teores de carbono residual nas soluções obtidas por MAWD foram superiores em comparação com os resultados encontrados após a decomposição dos petróleos pelos outros métodos de preparo investigados.
- ✓ Os métodos de MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca mostraram-se adequados para a decomposição de petróleo. Nestes métodos não foi necessário o uso de ácidos concentrados e foi possível utilizar soluções diluídas de HNO₃ na etapa de decomposição, sendo que este é um importante aspecto relacionado às recomendações da química verde, como menor geração de resíduos e consumo de reagentes. Além disso, o uso de ácidos diluídos pode minimizar interferências durante a determinação dos analitos e obtenção de menores valores de branco.
- ✓ A frequência de análise foi, relativamente, elevada para os métodos de MAWD, MW-UV-AD e MIC, sendo que, em geral, de 15 a 30 amostras puderam ser processadas em um tempo de 10 h. O método de decomposição por via seca apresentou menor frequência analítica (6 amostras a cada 10 h). Por outro lado, este método possibilitou a decomposição de até 3 g de petróleo (em comparação com 0,5 g para MAWD e MW-UV-AD e 0,2 g para MIC), levando à obtenção de menores LOQs em comparação com os outros métodos de decomposição. Apesar do método de decomposição por via seca não ser, geralmente, recomendado para a decomposição de amostras foi observado que, quando este é feito em condições adequadas, pode apresentar resultados concordantes com outros métodos de preparo amplamente aceitos, como por exemplo, MAWD. Também cabe salientar que o método de MW-UV-AD atendeu a todos os aspectos buscados, inicialmente, durante o desenvolvimento dos métodos de preparo, como elevada frequência analítica, uso de ácidos diluídos, decomposição de massas elevadas de petróleo e elevada eficiência de decomposição (com baixos valores de carbono residual).

- ✓ Após os estudos de desemulsificação dos petróleos contendo os elementos terras raras, foi possível observar que os analitos apresentaram pequena partição para a fase aquosa. Desta forma, este comportamento pode ser um indicativo que os REE encontram-se associados à matéria orgânica do petróleo e não à fase aquosa.
- ✓ Desta forma, os métodos de MAWD, MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca foram considerados adequados para a decomposição de petróleos com diferentes características, para a posterior determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y por ICP-MS. Além disso, os resultados obtidos após a decomposição por estes métodos de preparo de amostras foram concordantes com os valores encontrados por NAA e recuperações superiores a 95% foram obtidas com o uso da emulsão de petróleo contendo adição dos analitos. Cabe destacar que, considerando os métodos de MW-UV-AD, MIC e decomposição por via seca, foi possível decompor massas elevadas de petróleo utilizando ácido nítrico diluído. Em vista da aplicabilidade destes métodos de preparo de amostras, a escolha por um destes irá depender de vários fatores como instrumentação disponível no laboratório, frequência analítica desejada, massa de amostra disponível para análise e faixa de concentração dos analitos presentes na amostra.