

7

Determinação de Fe, Ni e V em asfaltenos por extração ácida assistida por ultra-som usando ICP OES

Baseando-se nos bons resultados obtidos descritos no Capítulo 6, com a extração de metais-traço em óleo cru pelo uso de ultra-som, decidiu-se testar este procedimento com uma fração pesada do óleo, os asfaltenos, obtidos a partir do MRC da NIST 1634c. Os elementos V, Ni e Fe foram escolhidos e várias das condições experimentais aplicadas foram selecionadas tendo como base a otimização realizada para a amostra de óleo cru. Desde que a expectativa é de extração quantitativa de analitos diretamente no meio ácido aquoso, o aparato instrumental também foi o mesmo, um sistema para a introdução de amostras aquosas.

7.1

Amostra sólida de asfaleno

Como ainda não existe MRC de asfaleno disponível no mercado, utilizou-se a fração obtida do NIST 1634c, sendo que as quantidades dos analitos escolhidos e determinados pelo método proposto foram comparadas com os resultados obtidos utilizando o procedimento de introdução de amostra no ICP após diluição direta em tolueno. A amostra de asfaleno foi obtida após processamento do MRC NIST 1634c realizado no Laboratório de Espectrometria de Massa da PUC - Rio.

Amostras de asfaleno são caracterizadas por quantidades substanciais de Fe, Ni e de V. As altas concentrações desses e de outros metais estão associadas com os asfaltenos, indicando um aumento da capacidade de ligação com metal com o aumento da polaridade e massa molecular das moléculas orgânicas. Na verdade, os metais-traço concentrados nas frações de asfaltenos dos óleos, indicam que pode haver uma relação entre a incorporação dos metais e a gênese dos asfaltenos. Logo, a determinação dos conteúdos de metal nos asfaltenos, pode oferecer informação de significância geoquímica¹⁹⁹ como já citada no capítulo introdutório.

7.2

Condições experimentais e instrumentais

As condições para a extração de metais-traço foram estabelecidas nos experimentos com óleo cru. O uso do HNO_3 16 mol L^{-1} foi tido como fundamental para as amostras de óleo cru e por isso utilizadas para asfaltenos. Com relação ao tempo de aquecimento prévio e tempo de sonicação foram escolhidos 30 e 20 min respectivamente. Caso, os resultados de recuperação viessem estar abaixo do obtido pelo método de comparação (introdução de amostra no ICP após diluição direta em tolueno) ajustes no tempo de sonicação deveriam ser feitos, pois de acordo com os resultados mostrados no Capítulo 6, este fator é o menos robusto do processo, podendo afetar a recuperação dos analitos. Para a determinação dos extratos por ICP OES, foi utilizado um sistema usual de introdução de soluções aquosas consistindo de nebulizador pneumático de vazão cruzado (Cross-flow) acoplado a uma câmara de nebulização Scott-Fassel. Soluções-padrão dos analitos foram preparadas em HNO_3 16 mol L^{-1} para se obter condições próximas às das amostras extraídas, minimizando assim qualquer interferência não-espectral no processo. No caso de extratos de amostra com concentrações de analito muito alta, diluição direta com água ultra pura pode ser feita, desde que acompanhada de preparação de soluções-padrão em proporções ácido-água semelhantes. As condições experimentais para a extração de asfaleno são resumidas na Tabela 22.

As condições ideais do método de comparação foram estabelecidas monitorando-se as recuperações de amostras de óleo NIST 1634c. As condições foram similares àquelas obtidas no Capítulo 6 para determinação de metais em óleo cru.

Tabela 22. Condições experimentais utilizadas para extração assistida por ultra-som de Fe, Ni e V em asfaleno.

Parâmetro	
Tempo de aquecimento a 80°C	30 min
Tempo de sonicação	20 min
Concentração de HNO_3	16 mol L^{-1}

7.3 Parâmetros de mérito

7.3.1 Sensibilidade e precisão

Como os analitos são extraídos diretamente em HNO_3 16 mol L^{-1} , o efeito do ácido na solução, e as taxas de transporte do analito na formação do aerossol e nas características térmicas do plasma são afetados em relação a soluções aquosas levemente acidificadas, comumente utilizadas em ICP OES.¹⁸⁹ Assim esse tipo de efeito da matriz ácida deve ser considerado com emprego de soluções-padrão adequadas para se compensar quaisquer diferenças que produzam interferências não espectrais. Com o objetivo de minimizar tais efeitos de matriz, as soluções de calibração foram preparadas usando padrão inorgânico do analito colocados diretamente em HNO_3 16 mol L^{-1} . Nestas condições, curvas de calibração foram construídas para cada um dos três elementos para se obter o LD e o LQ referente à curva, além da precisão. Esses resultados são encontrados na Tabela 23. O LD e o LQ na amostra também foi calculado tomando em consideração a massa de 0,2 g de asfalto utilizada no procedimento, fator de diluição de 50 vezes. A precisão foi calculada pelo DPR de 10 medições do branco em três dias diferentes.

Tabela 23- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidos para amostra de asfaltos entre o método de extração ácida e da diluição direta

MÉTODO	METAIS	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
PN-ICP OES Extração ácida	Fe	0,01	0,03	1,5	8,1
	Ni	0,01	0,03	1,65	0,8
	V	0,006	0,02	1,0	4,9
PN-ICP OES Diluição em tolueno	Fe	0,07	0,23	11,5	8,4
	Ni	0,015	0,05	2,48	3,0
	V	0,01	0,03	1,5	11,0

LQ*= Limite de quantificação na amostra, fator de diluição = 50

7.3.2. Exatidão

As concentrações dos analitos nas amostras de asfaltenos preparadas na forma de extratos ácidos foram determinadas por calibração externa usando Sc como padrão interno. Testes de recuperação para o procedimento da extração ácida, em relação ao procedimento da diluição direta, foram realizados e os resultados mostraram-se satisfatórios como mostrados na Tabela 24. As recuperações dos analitos no material de referência foram próximas de 100 % tomando como referência os resultados obtidos com o procedimento de comparação. O método estatístico de comparação entre duas médias (95 %, n=3) mostrou concordância entre os dois métodos.

Tabela 24. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$), n=3 para Fe, Ni e V determinados em asfaltenos

Metal	Diluição direta em tolueno	Extração ácida	Recuperação (%)
Fe	53 ± 3	58 ± 4	109
Ni	227 ± 4	224 ± 5	99
V	84 ± 3	86 ± 2	102

7.4 Considerações sobre o método de extração assistida por ultra-som

Os resultados obtidos no Capítulo 6 e neste Capítulo mostram que o procedimento assistido por ultra-som é adequado para a extração de metais das amostras de óleo cru e de frações mais pesadas do óleo (no caso o asfaleno). Este processo não requer a homogeneização da amostra na solução (como é desejável nos procedimentos que envolvem emulsificação ou microemulsificação de amostra) sendo

os analitos extraídos diretamente em solução, de onde uma alíquota é separada para introdução direta no ICP. Este procedimento de extração de metais-traço em meio aquoso facilita a adequação de parâmetros instrumentais de medição de sinal e de manutenção do plasma. Além disso, o processo de correlação de sinais da amostra com os das soluções de calibração é direto, requerendo apenas o ajuste da acidez dos meios.

Os resultados mostraram claramente que o simples aquecimento do meio contendo amostra e ácido não é suficiente para extrair quantitativamente os analitos para a solução, sem a sonicação. Já, ao se substituir a sonicação do meio por agitação com vórtex, é possível extrair quantitativamente os metais-traço para o meio ácido (Tabela 25), porém utilizando um tempo muito maior (50 min) quando comparado ao ultra-som (Figura 11). Estes resultados ratificam o estudo de cavitação mostrado no Capítulo 4, provando que a promoção de um contato maior entre o óleo e o ácido, quando se utiliza o ultra-som, se dá pela força de cavitação, o que aumenta a eficiência de extração. Mais do que isso, o perfil de extração mostrado na Figura 11 mostra claramente que dois mecanismos distintos de extração ocorrem de acordo com o processo utilizado, reforçando a teoria de que a cavitação venha a ser responsável pela extração dos metais-traço. Fica claro também o fato de que maiores tempos de sonicação afetam a recuperação de modo negativo, sendo que provavelmente o mecanismo esteja favorecendo a formação de óxidos refratários de V e de Ni. Esse fato fica bem claro no caso do V.

Este estudo comparativo reforça a vantagem do uso de ultra-som, que proporciona uma agitação mais branda e, apesar disso, promove a obtenção de recuperações quantitativas em menor tempo, simplificando o processo envolvido na preparação da amostra. Além disso, existe a possibilidade da sonicação de um maior número de tubos simultaneamente (até 8 tubos no nosso caso) ao contrário da agitação vórtex que permite a agitação de apenas um tubo por vez.

Tabela 25 - Comparação de resultados de recuperação (n=3) de metais-traço de MRC NIST 1634c obtidos com extração ácida assistida por ultra-som (20 min) e por agitação vórtex (50 min).

Analitos	Extração ácida assistida	Extração ácida com agitação
	por US	em vórtex
Ni	$96 \pm 1\%$	$92 \pm 1\%$
V	$97 \pm 2\%$	$98 \pm 9\%$

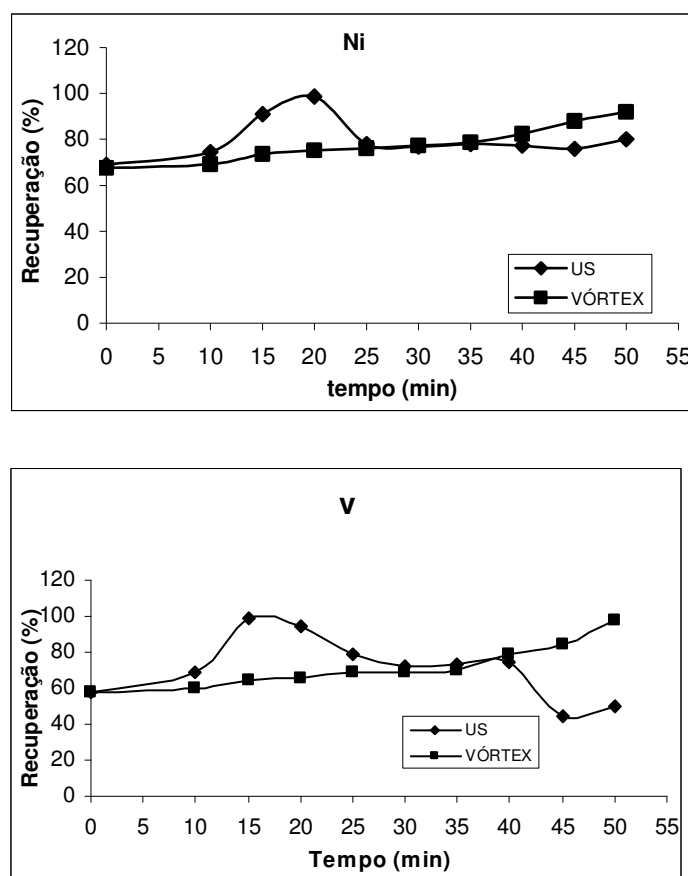


Figura 11. Estudo comparativo de desempenho entre Ultra-som (US) e Vórtex na extração de Ni e V do NIST 1634c.