



**Joaquim Ignacio Baptista Cardoso Filho**

**Quantificação de Ni e V em frações  
polares de óleo bruto com o uso de  
cromatografia líquida e ICPMS**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química .

Orientador: Prof. Norbert Miekeley

Co-Orientadora: Prof. Christiane Béatrice Duyck

Rio de Janeiro  
Setembro de 2009



**Joaquim Ignácio Baptista Cardoso Filho**

## **Quantificação de Ni e V em frações polares de óleo bruto com o uso de cromatografia líquida e ICPMS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Norbert Miekeley**

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Christiane Béatrice Duyck**

Co-Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

**Dra. Teresa Cristina Oliveira Fonseca**

CENPES – Petrobras

**Prof. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC – Rio

Rio de Janeiro, 25 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

**Joaquim Ignácio Baptista Cardoso Filho**

Graduou-se em Química na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2006. Kursou Mestrado em química analítica na PUC-Rio entre 2007 e 2009. Trabalha na área de análise instrumental com ênfase em química do petróleo

Ficha Catalográfica

Cardoso Filho, Joaquim Ignacio Baptista

Quantificação de NI e V em frações polares de óleo bruto com o uso de cromatografia líquida e ICPMS / Joaquim Ignacio Baptista Cardoso Filho ; orientador: Norbert Miekeley ; co-orientadora: Christiane Béatrice Duyck. – 2009.

77 f. : il. (color.) ; 29,7 cm

1. Dissertação (Mestrado em Química)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. ICPMS. 3. Cromatografia líquida. 5. Porfirinas. I. Miekeley, Norbert. II. Duyck, Christiane Béatrice. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

## Agradecimentos

A Deus, que me protege todos os dias e me dá forças para prosseguir em meus objetivos.

A minha Mãe Mariceli, por tudo que fez e que faz por mim, pelo amor e pelo apoio incondicional que dá para tudo que faço.

A minha noiva, Elizabeth, por todo o amor e companheirismo que me deu durante o período de realização deste trabalho, sendo compreensiva comigo em relação aos momentos em que não pude estar com ela.

Ao Professor Norbert Miekeley, pela orientação e a oportunidade de realizar este trabalho.

À doutora Christiane Béatrice Duyck, pela dedicação e orientação dadas durante o trabalho. sem sua presença constante, esse trabalho não teria sido possível. Muito obrigado.

Aos técnicos do LABSPECTRO Álvaro Pereira, Danielle Gonçalves e Rafael Cristian, por todo o apoio técnico prestado e pelo modo atencioso com que me atenderam sempre que eu necessitei.

A todos os funcionários da área de apoio e administrativa do LABSPECTRO, em especial a Adriana Silva, por toda ajuda que me foi dispensada quando necessitei.

Aos membros do laboratório de estudos ambientais e toxicologia (LEATOX) pela permissão e auxílio no uso do espectrofotômetro de UV-Vis.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, em especial a Fátima Almeida.

A todos os professores que lecionaram matérias das quais fui aluno na pós-graduação, pelos conhecimentos que me foram passados.

A todos os colegas e amigos que fiz nessa pós-graduação, em especial para Cibele Stivanin, pelos ótimos momentos de convivência.

A meus amigos e “irmãos” de infância, Moreno e Rodrigo por toda amizade e momentos de risadas dadas comigo a durante o tempo de duração do trabalho, mesmo sem entender o que eu fazia, me apoiaram sempre a prosseguir.

À PETROBRAS petróleo brasileiro S.A, pelo apoio financeiro dado ao projeto de pesquisa deste trabalho.

Ao CNPq, órgão financiador da bolsa, essencial para a minha permanência e continuidade dos estudos.

## Resumo

Filho, Joaquim Ignácio Baptista Cardoso; Miekeley, Nobert; Duyck, Christiane Béatrice. **Quantificação de Ni e V em frações polares de óleo bruto com o uso de cromatografia líquida e ICPMS.** Rio de Janeiro, 2009. 77p Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Ni e V ocorrem em frações polares de óleos brutos e são de interesse geoquímico. Um método foi desenvolvido para isolar e quantificar esses metais associados a compostos orgânicos chamados porfirinas, usando-se cromatografia líquida e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS). A fração do óleo contendo parafinas, aromáticos e polares foi separada usando-se uma coluna de vidro de 25 cm x 2,5 cm preenchida com sílica gel, empregando-se um programa automatizado de gradiente de eluição com ordem crescente da polaridade dos solventes. O eluido foi analisado por espectrofotometria UV-vis e o cromatograma obtido permitiu a distinção de três frações, que foram analisadas separadamente por ICPMS. O sistema de introdução de amostra do ICPMS consistiu em um micronebulizador concêntrico de Teflon acoplado a uma câmara refrigerada a  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oxigênio foi introduzido no gás de nebulização (Ar) para evitar a formação de carbono na interface do instrumento. As condições operacionais foram otimizadas por planejamento experimental. A vazão de Ar foi de  $0,46\text{ L min}^{-1}$  e a de  $\text{O}_2$  foi de  $0,1\text{ L min}^{-1}$ , a 1350 W. Os limites de detecção para o V e o Ni foram de 29 e  $465\text{ ng L}^{-1}$  respectivamente.

A concentração de Ni foi de  $(7,1 \pm 0,8)$ ,  $(16,8 \pm 1,6)$  e  $(12 \pm 2)$   $\mu\text{g g}^{-1}$  para as frações 1, 2 e 3 respectivamente. O V foi quase que exclusivamente encontrado na terceira fração (mais polar) com  $(30 \pm 3)$   $\mu\text{g g}^{-1}$ . Esses resultados sugerem a associação do V com frações mais pesadas do óleo.

### **Palavras-chave**

ICPMS; cromatografia líquida; porfirinas

## Abstract

Filho, Joaquim Ignácio Baptista Cardoso; Miekeley, Nobert (Advisor); Duyck, Christiane Béatrice (Co-advisor). **Quantification of Ni and V in polar fractions of crude oil using liquid chromatography and ICPMS** Rio de Janeiro, 2009. 77p MSc Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ni and V occur in the polar fraction of crude oils and have geochemical interest. A method was developed for isolating and quantifying these metals associated with organic compounds like porphyrins, using liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). The oil fraction containing paraffins, aromatics and polars was separated using a glass column of 25 cm x 2.5 cm filled with silica gel. An automatic elution program was used to create a solvent elution gradient of increasing polarity. The column eluate were analyzed by UV-vis spectrophotometry and the chromatograms obtained showed the separation of three fractions, which were then analyzed separately by ICPMS. The ICPMS sample introduction system consisted of a concentric Teflon micro-nebulizer coupled to a refrigerated spray chamber set to  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oxygen was introduced into the nebulization gas flow to prevent de formation of carbon at the instrument interface. Operational conditions were optimized by experimental design. The optimum gas flow rates were  $0.46\text{ L min}^{-1}$  (Ar) and  $0.1\text{ L min}^{-1}$  ( $\text{O}_2$ ), at 1350 W.



The detection limits for V and Ni were 29 and 465 ng L<sup>-1</sup>, respectively. Ni concentrations in each fraction were (7,1 ± 0,8), (16,8 ± 1,6) and (12 ± 2) µg g<sup>-1</sup>, for the fractions 1, 2 and 3 respectively. V was almost exclusively concentrated in the third (most polar) fraction at (30 ± 3) µg g<sup>-1</sup>. These results suggest that V is associated with the heavier fractions of the oil.

## **Keywords**

ICPMS; liquid chromatography; porphyrins

# Sumário

1 Introdução e objetivos	18
1.1 Ocorrência de Ni e V nas frações de aromáticos e polares de óleo bruto.	19
2.2 Determinação de Ni e V em óleo e derivados por ICPMS após solubilização em solventes	22
2 Materiais e metodologias	26
2.1 separação cromatografica	26
2.1.1 Precipitação de asfaltenos	28
2.1.2 Fracionamento dos maltenos por cromatografia líquida (CL)	28
2.1.2.1. <i>Separação de parafinas, aromáticos e polares (PAP) a partir dos maltenos</i>	28
2.1.2.2. <i>Fracionamento por cromatografia líquida com bombeamento de solvente</i>	29
2.1.2.3. <i>Sistema de cromatografia líquida automatizado</i>	30
2.1.3 Detecção por espectrofotometria de UV-Vis	32
2.2 Análise no ICPMS após diluição em tolueno.	33
2.2.1 Aparelhagem utilizada.	33

2.2.2 Planejamento experimental dos parâmetros físicos	35
2.2.3 Parâmetros operacionais.	40
2.2.4 Determinação de Ni e V em frações de maltenos.	41
 3 Resultados e discussões	 43
 3.1 Separação de subfrações porfirínicas	 43
3.1.1 Fracionamento de maltenos	43
3.1.2 Separação automatizada	44
 3.2 Análise por ICPMS após solubilização das amostras em tolueno	 50
3.2.1 Otimização das condições analíticas	50
3.2.1.1 <i>Avaliação da importância dos fatores experimentais</i>	50
3.2.1.2 <i>Otimização do micronebulizador com álcoois</i>	53
3.2.1.3 <i>Condições de uso do micronebulizador com tolueno</i>	54
3.2.2 Curvas de calibração e parâmetros de mérito analítico	55
 3.3 Resultados de V e Ni em subfrações de maltenos do óleo T1	 61
 4 Conclusões	 65
 5 Referências bibliográficas	 67
 6 Anexos	 73

## Lista de figuras

Figura 1.1: Porfirinas de V: a) DPEP e b) Etio	20
Figura 2.1: Esquema do fracionamento do óleo bruto dessalinizado.	26
Figura 2.2: Sistema de cromatografia líquida em coluna de vidro (C) com bomba peristáltica (P): (1) banda de eluição; (2) saída da banda de eluição e recuperação do eluido em cortes (frações) de 3 mL	29
Figura 2.3: Sistema automatizado de cromatografia líquida por bombeamento de solvente (LC 200, PE-Sciex), com válvula quaternária (V). DCM = diclorometano.	31
Figura 2.4: ELAN 6000 com o sistema de introdução empregado	33
Figura 2.5: Micronebulizador PFA-100.	34
Figura 2.6: Sistema Isomist™ indicando o ponto de entrada de O <sub>2</sub> .	34
Figura 3.1: Testes A e B mostrando a separação de maltenos por cromatografia líquida em coluna de silicagel com vazão variável da fase móvel (0,5 a 1,5 mL min <sup>-1</sup> ).	43
Figura 3.2: Separação da fração de parafinas, aromáticos e polares (Separação II) em 400 nm e 500 nm (A) e 400 nm e 570 nm (B).	46
Figura 3.3: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 a 700 nm do padrão NiOEP com concentração de 1 mg L <sup>-1</sup> .	47
Figura 3.4: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 e 700 nm do padrão NiEtioP com concentração de 1 mg L <sup>-1</sup> .	48
Figura 3.5: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 e 700 nm do padrão VO-OEP com concentração 1 mg L <sup>-1</sup> .	48
Figura 3.6: Espectros típicos de absorção de eluidos com varredura de 350 a 700 nm, nos intervalos 85-120 mL (A) e 160-215 mL (B).	49

Figura 3.7: Gráficos de Pareto mostrando os efeitos de sete fatores na intensidade de Rh e nas razões das intensidades $Ba^{2+}/Ba$ e $CeO^{+}/Ce$ .	52
Figura 3.8: Variação de $\log(++ / O+)$ em função da vazão de Ar ( $L\ min^{-1}$ )	53
Figura 3.9: Gráficos de superfície de resposta para o In (A), $Ba^{2+}$ (B) e Pb (C).	56
Figura 3.10: Gráficos de superfície de resposta para o V.	57
Figura 3.11: Gráficos de superfície de resposta para o Ni.	57
Figura 3.12: Curvas de calibração para o V-51, Ni-58 e Ni-60 em solução de tolueno.	58
Figura 3.13 : Distribuição de Ni e V nas subfrações resultantes da separação dos maltenos do óleo T1 utilizados no teste B.	61
Figura 3.14: Distribuição de Ni e V nas subfrações F1, F2 e F3 da separação da fração de PAP do óleo T1.	63
Figura 6.1: Curva de absorvância x concentração do padrão NiOEP em 550 nm.	74
Figura 6.2: Curva de absorvância x concentração do padrão NietioP em 550 nm.	74
Figura 6.3: Curva de absorvância x concentração do padrão VOEP em 550 nm.	74
Figura 6.4: Curva de absorvância x concentração do padrão NiOEP em 570 nm.	75
Figura 6.5: Curva de absorvância x concentração do padrão NietioP em 570 nm.	75
Figura 6.6: Curva de absorvância x concentração do padrão VOEP em 570 nm	75

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 Composição, parâmetros físico-químicos e concentração de V e Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) no óleo, maltenos, asfaltenos, fração de aromáticos e polares (aro+pol), e na resina do óleo T1.	27
Tabela 2.2 Alguns dados físico-químicos dos solventes empregados neste estudo	35
Tabela 2.3 Parâmetros de aquisição de dados no ICPMS para o planejamento experimental	36
Tabela 2.4 Parâmetros estudados do ICPMS com seus valores (+1) e (-1)	36
Tabela 2.5 Experimentos do planejamento 2 <sup>(7-4)</sup>	37
Tabela 2.6 Valores utilizados no estudo com o tolueno	38
Tabela 2.7 Planejamento 2 <sup>2</sup> com ponto central, em tolueno	38
Tabela 2.8 Valores de alguns parâmetros operacionais do ICPMS	40
Tabela 3.1: Resultados obtidos do óleo T1 para as separações I e II.	45
Tabela 3.2: Resultados obtidos para as separações da PAP do malteno (óleo T1).	45

Tabela 3.3: Absortividades (em $\text{L mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ) Dos padrões em diferentes comprimentos de onda.	49
Tabela 3.4: Parâmetros de mérito analítico para o V-51, Ni-58 e Ni-60.	58
Tabela 3.5: Concentrações médias, desvios padrão (DP para $n = 6$ , DPR entre parênteses) e recuperações médias para o padrão NIST 1085b com concentração de 6,0 e 60 $\text{ng mL}^{-1}$	59
Tabela 3.6: Valores médios de concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e DP ( $n=3$ ) para V e Ni nas subfrações do malteno (óleo T1) utilizado no teste B.	61
Tabela 3.7: Concentrações médias ( $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{DP}$ ; $n = 3$ ) de V e Ni nas subfrações F1, F2 e F3 e na fração de PAP do óleo T1.	62
Tabela 6.1 Planejamento experimental $2^{(7-4)}$ com metanol no nebulizador concêntrico.	76
Tabela 6.2 Otimização de análise com metanol no micronebulizador PFA-100	77
Tabela 6.3 Planejamento experimental $2^2$ com Tolueno no micronebulizador PFA-100	77

## Lista de abreviaturas

A - Absorvância, definida pela equação da lei de Lambert-Beer:  $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$   
onde: A, absorvância, b, distância percorrida pelo feixe de luz no corpo (cm),  $\varepsilon$ , absortividade molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) e C, concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

CLAE ou HPLC- Cromatografia Líquida de alta eficiência (de alto desempenho).

CL- Cromatografia Líquida.

CC- Célula de reação.

DCM - Diclorometano.

DIN- Nebulizador de injeção direta.

DIHEN- Nebulizador de injeção direta de alta eficiência.

DP- Desvio padrão, definido pela equação abaixo

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Onde: n, número de replicatas,  $x_i$ , valor da replicata i,  $\bar{x}$ , média dos valores das replicatas.

DPR- desvio padrão relativo, definido como  $(Dp \times 100 / \bar{x})$ .

DRC- Célula de reação dinâmica

ICPMS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

ICPOES- Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

LD- Limite de detecção, definido como  $3 \times \sigma_B / S$



sendo  $\sigma_B$ , o desvio padrão de 10 medidas do branco e S, a sensibilidade do elemento, expressa pelo coeficiente angular (inclinação) de sua curva de calibração.

LQ- Limite de Quantificação, definido como  $10 \times \sigma_B / S$

sendo  $\sigma_B$ , o desvio padrão de 10 medidas do branco e S, a sensibilidade do elemento, expressa pelo coeficiente angular (inclinação) de sua curva de calibração.

NietioP- Etioporfirina de Ni

NiOEP- Octaetilporfina de níquel

NUS- nebulizador ultrassônico

PAP- Fração de parafinas, aromáticos e polares

RF- Radio frequência.

SRM- material de referência padrão

VOEP- Octaetilporfina de vanadil

UV-vis- Espectrofotometria na região do UV-vis.