

1

Introdução e objetivos

Os elementos traço e ultra traço encontram-se nos óleos brutos mais pesados, provenientes de matéria orgânica (querogênio) composta por detritos com alto teor relativo de oxigênio, sendo esses marinhos (tipo II) ou terrestre (tipo III). Pelo fato de muitos óleos brasileiros terem esse perfil, o conhecimento de sua composição inorgânica adquiriu importância para a geoquímica de exploração nacional. O laboratório de ICPMS da PUC-Rio têm participado da pesquisa sobre elementos traço e ultra traço, relatando a ocorrência desses em óleos brutos de quase todas as bacias (Fonseca, 2000), em particular na Bacia de Potiguar, onde o fracionamento de mais de dez óleos revelou que parte dos elementos se distribuía entre as frações polar, resinosa e asfáltica (Duyck, 2001). Outro trabalho com óleos de diferentes bacias mostrou que havia elementos associados à fase aquosa emulsionada (Teixeira, 2007). A especiação dos elementos na fase orgânica apareceu como o próximo passo para melhoria do conhecimento. Neste âmbito, o presente trabalho investigou a distribuição de V e Ni em subfrações porfirínicas obtidas a partir da fração polar. O fracionamento do óleo bruto seguiu os trabalhos precedentes e usou a cromatografia líquida com gradiente de solvente e a espectrofotometria no visível para identificar, separar e pré-concentrar as subfrações de interesse. A determinação de V e Ni por ICPMS foi otimizada para análise de massas pequenas, usando a dissolução em tolueno e a micronebulização.

Espera-se que a introdução dessas metodologias em nosso Laboratório de ICPMS contribua para o desenvolvimento de novas linhas de P&D, como no desenvolvimento de uma metodologia de rotina para a identificação e quantificação de compostos organo-metálicos de interesse para a geoquímica de exploração, e o estreitamento da cooperação entre a PUC-Rio e o CENPES numa área de fronteira, que é a “Geoquímica Inorgânica do Petróleo”.

1.1 Ocorrência de Ni e V nas frações de aromáticos e polares de óleo bruto.

O óleo bruto contém mais de 30 elementos em concentrações abaixo de mg kg^{-1} (Fonseca, 2000); somente Ni e V encontram-se acima dessa faixa, sendo monitorados tanto em processos de refino quanto em estudos geoquímicos. O óleo bruto é essencialmente composto por duas frações: uma solúvel (maltenos) e outra insolúvel (asfaltenos) em solventes orgânicos apolares, como o n-hexano e o n-heptano. Os maltenos contêm quatro classes de compostos, os hidrocarbonetos saturados, ou parafinas, os hidrocarbonetos aromáticos, os compostos polares heteronucleares de N, S e O, ou polares e a resina. Essas classes podem ser separadas por cromatografia líquida de adsorção segundo o procedimento conhecido como Saturados, Aromáticos, Resina e Asfaltenos (SARA) (Speight, 2004). Os metais estão distribuídos entre as frações de polares, resina e asfaltenos, ocorrendo em maiores concentrações nas duas últimas, com fatores de pré-concentração de 5 a 10 vezes em relação ao óleo bruto (Duyck, 2001). Trabalhos anteriores mostram que Ni e V ocorrem nas frações de aromáticos e polares de óleo bruto essencialmente sob a forma de complexos organometálicos com núcleos tetrapirrólicos, chamados de porfirinas (Sudararaman, 1985; Verne-Mismer *et al.*, 1990). Os principais compostos identificados são a Deoxofloeritroetioporfirina (DPEP) e a Etioporfirina (Etio), cujas estruturas estão representadas na Figura 1. Os metais estabelecem uma ligação covalente com os núcleos tetrapirrólicos, formando quelatos. O V(IV) ocorre sob a forma de íon vanadila (VO^{2+}) que forma uma estrutura em pirâmide com base quadrada, com o oxigênio situado no topo permitindo interações polares (ligação H). O Ni(II) forma complexos planares de menor polaridade, resultando em baixa solubilidade em solventes polares, como os álcoois (Shriver e Atkins, 2008).

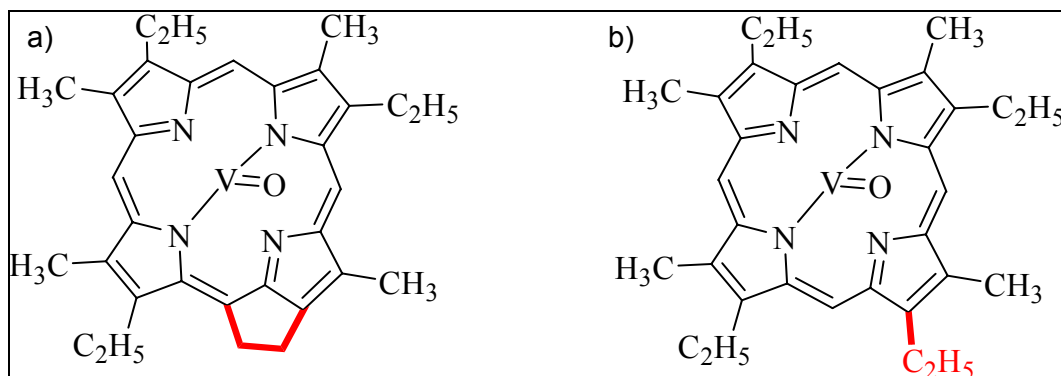


Figura 1.1: Porfirinas de V: a) DPEP e b) Etio

A estrutura característica das porfirinas é encontrada em diversos tipos de organismos. São compostos que participam em processos respiratórios envolvendo o transporte de oxigênio, como a hemoglobina (Ackley *et al.*, 2000). Dependendo do organismo de origem da porfirina, esta se complexa a metais presentes no local, o que, juntamente com mudanças em sua estrutura, permite que esta porfirina seja associada a precursores biológicos, gerando informações relevantes sobre a matriz que as possui (Peters *et al.*, 2005). As porfirinas encontradas no petróleo recebem a denominação de geoporfirinas ou petroporfirinas. As petroporfirinas de Ni e V têm evidências de origem da clorofila-a (Tissot *et al.*, 1984, Ocampo *et al.*, 1987). O processo de transformação desta em petroporfirinas passa por uma série de desidrogenações e descarboxilações até chegar à estrutura característica de tetrapirrol. A complexação do Ni e V pelas petroporfirinas ocorreria a partir da sedimentação em ambiente marinho durante a diagênese do óleo (Filby, 1994).

Na geoquímica orgânica de exploração utilizam-se biomarcadores para investigação dos efeitos da origem, da maturação e da biodegradação no petróleo durante seu processo de formação e acumulação. A razão Ni/V nas frações SARA também é utilizada como parâmetro geoquímico e, em trabalhos recentes, foi associada a efeitos de biodegradação (Lopéz *et al.*, 2004). Em particular, na fração de aromáticos e polares observou-se que Ni/V aumenta significativamente com a biodegradação (Duyck *et al.*, 2008). Por outro lado, sabe-se que a razão DPEP/Etio diminui com o aumento da temperatura, em consequência do efeito da maturação (Barwise, 1987) e varia com o ambiente deposicional da rocha geradora (Huseby *et al.*, 1996). Portanto, a separação e quantificação de Ni e V associados aos núcleos porfirínicos na fração de

aromáticos e polares pode ajudar na compreensão desses fenômenos geoquímicos.

A fração de aromáticos e polares era inicialmente obtida por SARA a partir do óleo bruto (Sudararaman, 1985) e, posteriormente, a partir da fração de maltenos para evitar depósitos de asfaltenos no topo da coluna (Speight, 2004). As petroporfirinas dessa fração eram separadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC), utilizando fases estacionárias apolares do tipo C_{18} (Sudararaman, 1985; Ocampo *et al.*, 1993). As porfirinas têm um espectro de absorvância UV-Vis característico, com uma banda principal de absorção em 400 nm (banda de Soret) e duas secundárias, menos intensas, acima de 500 nm (Torres, 1985). Consequentemente, a espectrofotometria de absorção molecular foi empregada em conjunto com SARA e HPLC para identificação da presença de compostos porfirínicos no eluído. A estrutura molecular das porfirinas assim separadas era obtida por Ressonância magnética nuclear (RMN), o que necessitava de uma demetalização das espécies contendo VO^{2+} usando ácido metanossulfônico, CH_3SO_3H , com várias etapas de preparação, até a remetalização com acetilacetato de Ni ($Ni(acac)_2$), $(C_5H_7O_2)_2Ni \cdot 2H_2O$ (Ocampo *et al.*, 1985, 1987, 1993). Desta forma, perdiam-se informações sobre V e introduziam-se metais interferentes, especificamente Zn (Ocampo *et al.*, 1990).

A evolução da instrumentação analítica, tanto nos métodos cromatográficos, como nos métodos de espectrometria atômica, permitiu a determinação de compostos porfirínicos de V e Ni ao nível de traço, usando-se a cromatografia líquida de alta eficiência hifenada ao ICPMS (HPLC-ICPMS) (Pretorius *et al.*, 1993; Kumar *et al.*, 1994). A determinação simultânea de núcleos porfirínicos por detecção UV-Vis em linha e de Ni e V por ICPMS, possibilita mostrar a associação dos metais com esses compostos orgânicos. No entanto, a limitação ao uso de álcoois como solventes alternativos à água para introdução das espécies no ICPMS e modificador da fase móvel em HPLC, impediu a análise da fração polar e, principalmente, das etioporfirinas de Ni, que são pouco solúveis em tais solventes.

1.2 Determinação de Ni e V em óleo e derivados por ICPMS após solubilização em solventes.

A análise dos componentes inorgânicos do petróleo via ICPMS tem incentivado os estudos sobre a introdução de solventes orgânicos no plasma, devido à facilidade de se dissolver o óleo ou derivados em solventes apolares ou aromáticos como, por exemplo, o heptano ou o tolueno. Os estudos realizados até o momento tiveram enfoque nas metodologias para introdução de amostras e na compreensão da interação solvente-plasma. Esses assuntos foram também comentados, de forma mais abrangente, em trabalho de revisão recente (Duyck *et al.*, 2007), sendo abordados a seguir, os tópicos de interesse para esta dissertação.

Na utilização de solventes orgânicos em ICPMS, as interferências espectroscópicas mais relevantes são as causadas pela combustão incompleta do carbono. Essa oxidação parcial gera efeitos físicos, como a deposição de carbono no conjunto amostrador-*skimmer* e nas lentes iônicas, prejudicando a eficiência de transmissão dos íons e reduzindo, assim, a sensibilidade analítica do instrumento em função do tempo de operação. Além disso, observa-se um desgaste prematuro da tocha e do conjunto amostrador-*skimmer*. A solução encontrada foi a adição de oxigênio ao argônio utilizado na nebulização do solvente ou no gás auxiliar do plasma para que ocorra a oxidação do carbono e a remoção do CO₂ do plasma. Segundo Hausler (1987), a manutenção de uma razão O₂ / Ar em torno de 0,10 eliminava o problema. A vazão de oxigênio precisa ser cuidadosamente otimizada, pois um excesso pode causar a erosão prematura da superfície da tocha de quartzo e do amostrador (geralmente de Ni ou Pt), como mencionado por Duyck (2001). Um aumento significativo da potência do plasma (valores até 1500 W, potência máxima na maioria dos geradores de RF) é citado como fonte de melhora significativa nas análises quando solventes orgânicos são aspirados, embora diminuam também a vida útil de componentes do ICP-MS (p.ex. tubo de alta frequência, tocha, amostrador) (Duyck, 2001).

Outros estudos mostraram que a pressão de vapor do solvente é inversamente ligada à estabilidade do plasma, ou seja, quanto maior a pressão

de vapor, menor a estabilidade. Este efeito teria como provável causa um fator termodinâmico: devido à grande quantidade (carga) de solvente presente no plasma, uma parcela significativa da energia térmica deste seria absorvida durante a decomposição do solvente. O resfriamento do solvente aumentaria, portanto, o tempo de uso do instrumento.

Até o início dos anos 90, sistemas simples de nebulização pneumática com câmara de nebulização refrigerada eram utilizados para a introdução de derivados e frações polares de petróleo em ICPMS após diluição em solventes orgânicos (Hutton et al., 1986; Hausler, 1987). Essa técnica era baseada nos trabalhos desenvolvidos para introdução de solventes orgânicos no ICPOES, onde a quantidade de solvente carregada para o plasma (Q_{PL}) era previamente calculada a partir de suas propriedades físico-químicas tais como pressão de vapor, viscosidade e a tensão superficial (Maessen *et al.*, 1986). A temperatura ideal da câmara era inferida a partir de um gráfico Q_{PL} vs temperatura, quando se atingia um platô abaixo do qual Q_{PL} não variava de forma significativa. Para solventes de maior cadeia de carbono, como o heptano ou o tolueno, o platô se encontrava a cerca de -16 °C. No entanto, tendo o ICPMS menor robustez em relação ao ICPOES para análise em solventes orgânicos, alguns fatores limitavam a determinação de elementos traço e ultra traço, como as interferências (espectrais e não espectrais) e o aumento do ruído de fundo do instrumento. A quantificação de metais em óleo após diluição em solvente orgânico era feita a partir de padrões mono e multielementares orgânicos (Conostan, Conoco, USA). Para esses padrões, o instrumento apresentava um fator de resposta mais baixo do que para os padrões inorgânicos, tendo como consequência uma diminuição da sensibilidade analítica (Duyck, 2001).

Após a comercialização do sistema de nebulização por ultra-som (NUS), esse foi empregado em muitos trabalhos (Botto, 1993, Botto *et al.*, 1994, 1996; Brenner *et al.*, 1996 e 1997). O NUS tinha como vantagens a intensa nebulização com ganho de sensibilidade e a dessolvatação eficiente resultando em menor Q_{PL} , diminuindo o ruído de fundo e permitindo análises de até 8 horas seguidas (Duyck *et al.*, 2002). As interferências poliatômicas, tais como C_2^+ ($m/z = 24$, Mg) e ArC^+ ($m/z = 52$, Cr), CO_2^+ ($m/z = 48$, Ti), ArO^+ ($m/z = 56$, Fe), geradas pela presença de carbono e oxigênio no plasma, ainda dificultaram a determinação desses elementos por não serem resolvidas com instrumentos de baixa resolução de massa como o ICPMS quadrupolar.

A partir dos anos 2000, era esperado um grande avanço graças à miniaturização dos sistemas de introdução, à evolução da instrumentação (ICPMS de alta resolução, ICPMS baseado em tempo de voo (TOF-ICPMS), e à aquisição simultânea de sinal (*multicolector*, MC-ICPMS). Micronebulizadores possibilitaram a determinação de elementos voláteis ou sob forma volátil que não poderiam ser quantificados pelo NUS, como por exemplo Hg e formas orgânicas de Pb, As, Se e Sn. O desenvolvimento de micronebulizadores de injeção direta (*direct injection nebulizers*, DIN) e de injeção direta com alta eficiência (DIHEN) para a introdução de óleos e derivados diretamente no plasma, dispensou a utilização de uma câmara de nebulização (Botto, 2002; Kahen *et al.*, 2004). Esses micronebulizadores foram desenvolvidos com taxa de aspiração natural de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ (DIHEN) e 60 $\mu\text{L min}^{-1}$ (DIN), minimizando as perturbações no plasma e o desgaste do instrumento. Eles apresentaram algumas desvantagens, por exemplo, um aumento do limite de detecção (LD) por causa de maiores flutuações do sinal em consequência da aspiração não tão constante e da menor quantidade da solução analítica introduzida no plasma. Além disso, problemas de entupimento são mais frequentes com este tipo de nebulizadores. O uso de micronebulizadores concêntricos em teflon com taxa de aspiração natural de cerca de 0,1 mL min^{-1} em conjunto com uma câmara ciclônica refrigerada resultou em uma diminuição do LOD e uma menor aderência dos compostos mais pesados (Dreyfus *et al.*, 2007). A desvantagem de ainda ter uma menor sensibilidade do que aquela obtida com o NUS foi compensada com o uso de instrumentos com célula de reação (*Dynamic Reaction Cell*, DRC-ICPMS) ou de colisão (CC-ICPMS) contendo um multipolo (quadru, hexa ou octapolo) onde a introdução de um gás de reação/colisão permitiu a destruição de parte das interferências poliatômicas, como aquelas oriundas do carbono e do oxigênio.

A separação de frações polares que concentram porfirinas de Ni e V foi empregada como método de preparo de amostra para análise por HPLC-ICPMS (Pretorius *et al.*, 1994). Os autores utilizaram padrões organometálicos sólidos que apresentam a mesma sensibilidade do que os padrões inorgânicos e aplicaram a metodologia para análise de geoporfirinas de Ni, V, Co, Zn, Ti, Cr e Fe oriundas de óleos de folhelhos.

A pouca bibliográfica disponível sobre o assunto mostrou, que o procedimento de fracionamento em coluna de sílicagel segundo o método SARA com detecção das bandas características das porfirinas por UV-Vis pode ser empregado para separar frações porfirínicas nas quais Ni e V devem estar distribuídos. A análise das frações de interesse, após diluição em tolueno,

poderá ser feita por ICPMS, usando-se um micronebulizador de teflon acoplado a uma câmara ciclônica refrigerada. Esta metodologia foi escolhida para ser introduzida em nosso laboratório e maiores detalhes serão apresentados na continuação deste texto.