

Título: DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES POR ICP-MS VIA ULTRA-SONIFICAÇÃO EM FASE ORGÂNICA: APLICAÇÕES GEOQUÍMICAS

Autores: Christiane Duyck^a, Norbert Miekeley^a, Carmem L. Porto da Silveira^a, Teresa C. Fonseca^b e Peter Szatmari^b

Instituições .: ^a Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Brasil
^b Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES), Brasil

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de elementos traço em petróleo e suas frações (asfaltenos, maltenos) pela técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), utilizando-se a simples dissolução da amostra em tolueno, no lugar da decomposição da matriz orgânica por ação de microondas em meio ácido aquoso e oxidante. A formação de carbono no plasma e a sua deposição na interface e nas lentes do espectrômetro (ELAN 5000, PE-Sciex) foi minimizada com auxílio de um nebulizador ultra-sônico e da otimização cuidadosa da proporção das vazões de argônio e oxigênio no plasma. A metodologia foi validada com materiais de referência certificados (MRC) do NIST e através da utilização de técnicas alternativas (decomposição da amostra em sistema de microondas¹ e análise por ICP-MS e/ou ICP-OES). Obteve-se uma exatidão típica de 10% para os elementos: V, Ni e Co no material NIST- 1634c, e uma exatidão de aproximadamente 5% para os elementos: Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Ni, Mo, Sn, Ag e Pb, no MRC NIST-1084a. Adicionalmente, os seguintes elementos foram quantificados no MRC NIST-1634c: Na, Mg, K, Ca, V, Fe, Ni, Ti, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ba, Ag, Cd, Pb, lantanídeos e platinídeos. Foram separados os asfaltenos e maltenos do MRC NIST-1634c por uma técnica adaptada do método IP-143 (1982)². Em seguida, os maltenos foram submetidos à cromatografia em coluna de silicagel (60-200 mesh) e separados em três frações: (1) parafinas e compostos aromáticos leves (absorvância máxima em 250nm; mínima presença de N e S); (2) compostos polares leves (absorvância até 450nm) e (3) compostos polares pesados (absorvância até 600nm, maior concentração de N e S). Os asfaltenos e as três frações finais dos maltenos foram analisados e o balanço de massa para cada elemento foi estabelecido, sendo observado um acréscimo significativo da maioria dos elementos na fração asfáltica, com fatores de concentração entre 5 e 30, tipicamente. O fracionamento e a análise pelas duas metodologias (ICP-MS após dissolução em tolueno ou após decomposição ácida) foram aplicados em 10 óleos provenientes da Bacia de Potiguar (RN), coletados ao longo de uma linha de migração lateral-continental de até 120 km. Os resultados foram validados para cada óleo através de balanços de massa dos elementos, comparando-se as concentrações na amostra original e os somatórios nas suas frações separadas. Razões elementares (V/Ni+V, Mo/Co e outros) serviram para confirmar evidências geológicas de que o óleo migrante teve uma mesma origem. Anomalias na concentração de elementos (Ni, V, Mo, Co,...) indicaram, ainda, ter havido um segundo "pulso" de óleo, corroborando com resultados obtidos por Trindade (1992)³ através da utilização de biomarcadores. Os procedimentos simplificados aqui desenvolvidos e/ou aperfeiçoados permitem o processamento de um grande número de amostras, condição *sine qua non* para suas futuras aplicações sobre a geoquímica inorgânica do petróleo.

FINEP, CT-Petro, CNPq

¹ Fonseca, Teresa C.O. da "Caracterização inorgânica de petróleo pela técnica de ICP-MS para fins de exploração geoquímica", tese de doutorado, PUC-Rio, 2000, 170 p.

² Splight, J. et al. "Factors influencing the separation of asphaltene from heavy petroleum feed-stocks", *Fuel* 1984, 63, 616-620.

³ Trindade, L.A.F. "Geochemical assessment of petroleum migration and mixing in the Potiguar and Sergipe-Alagoas Basins, Brazil". PhD thesis, Stanford University, 1992, 305 p.