

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE NH_4^+ FIXO EM ROCHAS SEDIMENTARES



Julianna Ferreira de Almeida Prata

Aluna de Graduação da Licenciatura em Química,
10º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : agosto de 2010 a julho de 2011,
jprata@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro
Orientador, Químico, D. Sc
mcarneiro@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Diversos trabalhos indicam que a quantidade de NH_4^+ fixo em testemunhos de campos petrolíferos e de gás pode ser utilizada como geotermômetro e traçador de hidrocarbonetos (Drits et al., 2002). Os procedimentos mais comuns para a determinação do NH_4^+ fixo envolvem três etapas laboriosas (a) remoção do N-NH_4^+ trocável, utilizando uma solução extratora de KCl $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e remoção de $\text{N}_{\text{orgânico}}$ utilizando um reagente oxidante, como KOBBr ou NaOCl ou remoção do NH_4^+ trocável e do $\text{N}_{\text{orgânico}}$ utilizando uma solução extratora de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) tratamento do resíduo com uma mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF) para liberar NH_4^+ fixo retido nas camadas interlamelares do silicato e (c) extração de NH_4^+ pelo procedimento de destilação com arraste de vapor Kjeldahl. O amônio resultante da destilação tem sido determinado por titrimetria (Williams et al., 1989) ou método colorimétrico (Da Silva et al., 2006). Em 1997, Drits e colaboradores propuseram um método para determinação de NH_4^+ fixo em illita-esmectita utilizando difratometria de raios-X. Em 1999, Liang e colaboradores utilizaram um analisador elementar automático acoplado a um espectrômetro de massas, para determinação de NH_4^+ fixo em solos.

2. OBJETIVOS

Determinar o teor de amônio fixo em rochas de reservatórios petrolíferos e de gás, empregando o processo de pirólise para desprendimento do íon NH_4^+ e quantificação por cromatografia de íons. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos pelo método tradicional.

3. METODOLOGIA

3.1. Determinação de NH_4^+ fixo utilizando o método tradicional

Primeiramente, NH_4^+ trocável e $\text{N}_{\text{orgânico}}$ foram eliminados por tratamento alcalino. Em seguida, NH_4^+ fixo foi desprendido por digestão em meio fluorídrico. Então, NH_4^+ foi destilado com arraste de vapor, e finalmente determinado pela técnica de cromatografia de íons.

3.1.1. Eliminação do $\text{N}_{\text{orgânico}}$ e das espécies trocáveis de nitrogênio utilizando uma solução alcalina de KOH

Foi transferido 0,2 g de amostra para um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL, e adicionados 25 mL de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura foi aquecida em banho-maria a 80°C por 8 horas. Após o arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante descartado, o resíduo lavado 3 vezes com porções de 5 mL de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e, finalmente, com 5 mL de água. O resíduo foi deixado em estufa a 100°C por 24 horas. Este resíduo foi utilizado pelos métodos tradicional e proposto.

3.1.2. Desprendimento do NH_4^+ fixo por digestão em meio fluorídrico

Ao resíduo foram adicionados 10 mL de uma mistura contendo HF $7,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura foi aquecida em banho-maria a 80°C por 8-10 horas, até próximo à secura. Este tubo foi reservado para a etapa seguinte.

3.1.3. Destilação de NH_4^+ pelo método de destilação com arraste de vapor/indofenol e quantificação por cromatografia de íons

Após o arrefecimento do tubo à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um tubo de polipropileno com auxílio de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O tubo foi conectado ao sistema de destilação Kjeldahl. Como receptor do destilado, foi utilizado um frasco Erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mL de H_2SO_4 $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao tubo contendo amostra, foram adicionados, cuidadosamente, um excesso (15 mL) de KOH $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e o sistema de destilação foi imediatamente fechado. Em seguida, foi ligado o aquecimento da caldeira de vapor, já previamente aquecida até a ebulição. O destilado foi recolhido até o volume próximo de 50 mL (o tempo total de destilação foi aproximadamente de 4 min). O destilado foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e avolumado com água. Esta solução foi injetada diretamente no cromatógrafo de íons.

3.2. Determinação de NH_4^+ fixo pelo método proposto

A determinação de NH_4^+ fixo pelo método proposto consistiu de quatro etapas (Figura 1): (a) eliminação das espécies trocáveis de nitrogênio; (b) desprendimento de NH_4^+ fixo empregando a pirólise; (c) recolhimento do NH_3 em meio ácido e (d) quantificação pela técnica de cromatografia de íons.

3.2.1. Eliminação do $\text{N}_{\text{orgânico}}$ e das espécies trocáveis de nitrogênio utilizando uma solução alcalina de KOH

Este procedimento foi idêntico ao item 3.1.1.

3.2.2. Desprendimento de NH_4^+ fixo empregando o processo de pirólise

Cerca de 50 mg do resíduo da primeira etapa foram pesados em cadinho de aço inoxidável. O processo de pirólise foi realizado utilizando o equipamento ARG da Weatherford Laboratories (Shenandoah, TX, USA) modelo SRA-TPH. Para desprendimento de NH_4^+ fixo, a amostra foi submetida à temperatura de 850°C durante 40 min. Os gases provenientes deste processo foram recolhidos em 20 mL de uma solução de ácido sulfúrico $1,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e avolumado a 100 mL com água ultrapura. Esta solução foi injetada diretamente no cromatógrafo de íons.

3.2.3. Determinação do íon NH_4^+ pela técnica de cromatografia de íons

Para determinação do íon amônio (NH_3), recolhido em meio ácido na terceira etapa, foi utilizado uma coluna METROSEP C 2 250/4.0 com tamanho de partícula de $7 \mu\text{m}$. A composição do eluente foi uma solução de ácido tartárico $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e de ácido dipicolínico $0,75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. As condições utilizadas foram: vazão de trabalho de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; pressão de trabalho de 11,9 MPa; temperatura da coluna de 35°C ; alça de amostragem (loop) de $20 \mu\text{L}$ e tempo de corrida de 20 min. A curva analítica foi preparada nas mesmas condições das amostras.

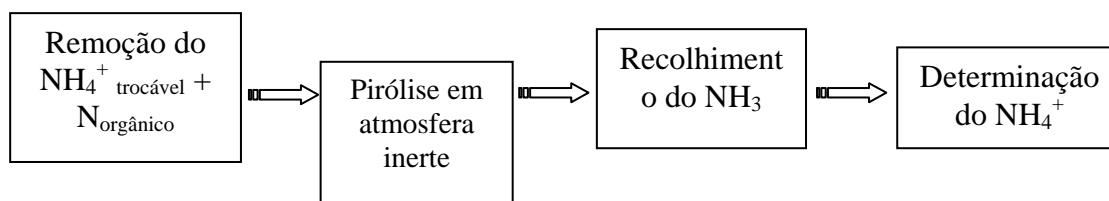


Figura 1. Esquema do tratamento da amostra para determinação do NH_4^+ fixo

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização da concentração de ácido sulfúrico utilizado como solução de recolhimento

Foram estudadas duas soluções de H_2SO_4 para recolhimento de NH_3 : (a) $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e (b) $1,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Duas amostras previamente analisadas pelo método tradicional foram utilizadas. Maiores recuperações foram obtidas utilizando a solução de $1,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo esta concentração selecionada.

4.2. Comparação dos resultados obtidos pelos métodos proposto e tradicional

A Tabela 1 apresenta as concentrações obtidas pelos dois métodos. Recuperações de 100% foram consideradas para as concentrações obtidas pelo método tradicional. Podemos observar que as recuperações ainda não foram satisfatórias, variando de 30-61%. Provavelmente a temperatura de pirólise não foi alta o suficiente para o total desprendimento do $\text{NH}_4^+_{\text{fixo}}$. Os experimentos continuam em andamento.

Tabela 1. Resultados de $\text{NH}_4^+_{\text{fixo}}$ em amostras de rocha de reservatórios petrolíferos

Amostra	Método tradicional ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Método proposto ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Método proposto Recuperação (%)
1	639 ± 55	387 ± 85	61 ± 3
2	900 ± 37	443 ± 38	49 ± 4
3	400 ± 31	178 ± 21	45 ± 5
4	462 ± 3	136 ± 28	30 ± 6

5. CONCLUSÃO

O aumento do tempo de permanência (40 min) na temperatura de pirólise (850°C) não foi suficiente para melhorar a eficiência de liberação do NH_4^+ . Esse fato poderia ser explicado por um controle termodinâmico do processo de liberação do NH_4^+ da rede cristalina, e não por um controle cinético. Estudos posteriores, em temperaturas mais elevadas, serão necessários. Para isto, está sendo adquirido um equipamento capaz de aquecer a amostra até 1200°C em atmosfera inerte e detecção dos gases emanados por espectrometria de massas diretamente acoplada.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica e aos pesquisadores Maria Inês C. Monteiro, Fernanda Veronesi e Fernanda Nunes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DRITS, V.A., LINDGREEN, H., SALYN, A.L. Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction: application to North Sea illite-smectite. **American Mineralogist**, v.82, p.79-87, 1997.

DRITS, V.A.; LINDGREEN, H., SAKHAROV, B.A., JAKOBSEN, H.J., SALYN, A.L., DAINYAK, L.G. Tobelitization of smectite during oil generation in oil-source shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite. **Clays and Clay Minerals**, v.50(1), p.82-98, 2002.

WILLIAMS, L.B., FERRELL Jr., R.E., CHINN, E.W., ROGER. Fixed-ammonium in clays associated with crude oils. **Applied Geochemistry**, v.4, p.605-616, 1989.

DA SILVA, L.I.D; CARNEIRO, M.C.; EMÍDIO, V.S.; HENRIQUE, S.S.J e MONTEIRO, M.I.C. Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 46-51, 2006.

LIANG, B.C., MACKENZIE, A.F., GREGORICH, E.G. Measurement of fixed ammonium and nitrogen isotope ratios using dry combustion. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.63, p.1667-1669, 1999.