

ESPECIAÇÃO DE CROMO EM AMOSTRAS DE ROCHA PETROLÍFERA

PARTE 2. MÉTODO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR

Fernanda Nunes Ferreira

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Maria Inês Couto Monteiro

Orientadora, Química Analítica, D. Sc.

Lilian Irene Dias da Silva

Co-orientadora, Físico-Química, M. Sc.

RESUMO

O protocolo de extração sequencial recomendado pelo “European Communities Bureau of Reference” (BCR) foi aplicado nas amostras de rocha petrolífera para identificar as fases que contém cromo. Também foram realizadas análises de rastreamento e caracterização de fases contendo Cr por difratometria de raios X e microscopia eletrônica em uma amostra de arenito. Os resultados concordam com aqueles obtidos anteriormente, por extração simples, e indicam que o metal se

encontra numa forma pouco disponível nas amostras analisadas, dentro das estruturas cristalinas dos compostos que a compõem. Conseqüentemente, é provável que o cromo tenha pouca relevância nas reações que ocorrem no reservatório petrolífero. Apesar da extração sequencial não diferenciar as espécies com diferentes estados de valência, a sua utilização foi importante para fornecer informações sobre a disponibilidade do metal.

1. INTRODUÇÃO

Especiação química pode ser definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases de um elemento presentes em um material [1]. São apresentados na literatura diferentes protocolos para especiação de metais, que podem ser agrupados em: (i) protocolos de extração (ou lixiviação) simples que utilizam somente um extrator e (ii) protocolos que utilizam extrações sequenciais. O primeiro grupo fornece informação sobre as diferentes formas químicas do elemento, e os

protocolos consistem geralmente de uma sucessão de etapas, quais sejam: extração com um único reagente, derivatização, separação das espécies e detecção [2].

Na extração seqüencial, as formas extraíveis dos elementos traços são determinadas. A amostra é tratada com uma sucessão de reagentes extratores, com a intenção específica de dissolver suas diferentes fases (ou frações) e assim, determinar os metais associados. A concentração do metal determinada em cada uma das extrações pode fornecer informações sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte do metal [3]. Os extratores parciais podem ser classificados em concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior [1]. A progressão tem início utilizando-se um extrator fraco, como água, e termina com um extrator forte, como um ácido concentrado [4].

Diferentes protocolos para determinação dos metais nas diferentes frações foram propostos na literatura, sendo que a maioria é uma variação daqueles propostos por Chester e Hughes e Tessier et al. [5]. Outro protocolo de extração, que atualmente está sendo muito utilizado, foi proposto por "European Communities Bureau of Reference" (BCR), baseado no esquema de Salomons and Forstner, para programas de comparação interlaboratorial realizados na Europa. O método BCR é utilizado para a determinação de Cr e dos metais Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Sn. Consiste em submeter a amostra a um protocolo contendo quatro etapas seqüenciais [5,6,7].

A primeira etapa do método BCR consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. Determina os metais solúveis em água e ácido fraco; trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca [1,5,6,7].

A segunda etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças

no potencial redox (Eh) podem causar dissolução desses óxidos desprendendo os metais adsorvidos em níveis de traço [1,5,6,7].

A terceira etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$, seguido pela extração com acetato de amônio 1 mol L^{-1} , pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis de traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa [1,5,6,7].

A quarta e última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura ácida de HNO_3 e HF. Nessa fração estão presentes os minerais que retêm os metais-traço dentro de sua estrutura cristalina. Esses metais provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais [1,5]. A determinação de cromo pelo processo BCR foi aplicada a amostras de sedimentos marinho [5] e de rio [6,7].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) são ferramentas auxiliares para detectar a participação dos elementos nos materiais estudados. Os resultados obtidos podem elucidar mecanismos de reação que ocorrem nas superfícies dos sólidos. Não foi encontrada na literatura nenhum estudo de superfície relacionado à eficiência de extração de espécies metálicas.

Em trabalho anterior [8] foi relatado o estudo de especiação de cromo em rochas petrolíferas por extração simples. Os resultados revelaram baixíssima recuperação ($\leq 4\%$) do analito, independente do tipo de extrator.

2. OBJETIVO

O trabalho teve como objetivo confirmar a baixa disponibilidade do cromo, obtida nos experimentos de extração simples, realizados anteriormente [8]. Foi realizado um estudo de especiação seqüencial de cromo pelo protocolo BCR nas amostras de rocha petrolífera, para identificar as fases que contêm o analito. Também são apresentados resultados obtidos nos estudos de MEV e EDX da superfície de uma das amostras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAL

Para as determinações de cromo foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama VARIAN, modelo SpectrAA-55b, acoplado a uma impressora Hewlett Packard modelo Deskjet 600; lâmpada de cátodo de cromo, operando a 7 mA, no comprimento de onda de 357,9 nm; fenda de 0,2 nm e chama redutora de acetileno/óxido-nitroso. A lâmpada de arco de deutério, para correção de fundo (DABC) não foi utilizada, devido à baixa intensidade de emissão da lâmpada no comprimento de onda do cromo. Todas as medidas de absorbância representam a média de cinco leituras.

Nas etapas 3 e 4 da extração BCR foi utilizado um banho-maria Quimis, modelo 149, mantido à temperatura de 85°C.

Para a separação das fases sólida e líquida, foi utilizada uma centrífuga CELM, modelo LS-3 plus, na velocidade de 3200 r.p.m.

Foi utilizado um equipamento de difração de raios X (DRX) Siemens/Brucker - AXS D5005. A radiação utilizada foi Cu Ka (40 kV/35 mA); a velocidade do goniômetro foi de $0,02^\circ$ 2θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 3 a 70° 2θ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 1996) em software Siemens DiffracPlus [10].

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO S440, equipado com EDS Link ISIS L300, com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II e de resolução de 133 eV para 5,9 keV. As imagens foram geradas por detector de elétrons retro-espalhados (BSD), que gera os níveis de cinza proporcionais ao peso atômico médio do material analisado; assim, quanto maior o seu peso atômico, mais claras as fases aparecem na imagem [10].

3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água ultra-pura, obtida com o sistema de purificação de água Milli-Q

(Millipore, Corp.). Foram utilizados os ácidos P.A., fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda: acético, clorídrico, perclórico e fluorídrico. O ácido nítrico de alta pureza foi fornecido pela Merck.

Foram preparadas soluções estoque contendo 1000 mg L^{-1} de Cr(III) e Cr(VI) utilizando ampola Titrisol (Merck) de CrCl_3 e solução concentrada Fixanal (Riedel-de Haën) de K_2CrO_4 , respectivamente. As soluções analíticas foram preparadas por diluição adequada da solução estoque com solução de HCl 5%v/v.

No protocolo de extração BCR foram utilizadas as seguintes soluções:

Ácido acético (HAc) $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. Foi preparada uma solução aquosa contendo 3,15 mL de ácido acético glacial 100% (Merck) em 500 mL.

Cloreto de hidroxilamônio ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2. Foram pesados 3,4745 g do sal (Riedel-de Haën), e adicionado aproximadamente 1 mL de ácido nítrico 10% (v/v). O volume foi completado a 500 mL com água. O pH medido a 25°C foi 2,00.

Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $8,8 \text{ mol L}^{-1}$. Foram misturados 178 mL de peróxido de hidrogênio a 30% (Vetec Química Fina Ltda) à água, e o volume foi completado a 200 mL com água.

Acetato de amônio (NH_4Ac) 1 mol L^{-1} , pH 2. Foram pesados 38,54 g do sal (Vetec) e adicionados 32 mL de ácido nítrico concentrado. O volume foi completado a 500 mL com água. O pH medido a 25°C foi 2,08.

Toda a vidraria utilizada foi previamente descontaminada em banhos contendo HNO_3 12% (v/v) por 24 h.

Foram analisadas três amostras de rocha: arenito com gás (amostra 1), arenitos com óleo (amostra 3 e 9) e folhelho com óleo (amostra 8) e um material de referência de solo SO-3 (Canada Centre for Mineral and Energy Technology)

3.3 MÉTODOS

3.3.1. Pré-tratamento das amostras

As amostras foram pré-tratadas de acordo com os procedimentos descritos no trabalho anterior [8].

3.3.2. Especificação de cromo por extração sequencial BCR

As amostras pré-tratadas foram submetidas ao protocolo de extração BCR, conforme mostra o esquema da Figura 1.

As concentrações de cromo foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (F AAS). O limite de quantificação obtido para essa técnica foi de 0,05 mg L⁻¹ [9]. As porcentagens de cromo nas diferentes frações foram calculadas considerando-se o valor de 100% para a concentração de cromo total, determinada pela digestão total das amostras e F AAS [9].

3.3.2. Rastreamento e caracterização de fases contendo Cr

A amostra 9 pré-tratada foi submetida ao procedimento de fracionamento, conforme mostra o esquema da Figura 2, para caracterização de cromo. As análises foram detalhadamente discutidas no Boletim de Análise SCT/CETEM [10].

4. Resultados e Discussão

4.1. Especificação de cromo por extração sequencial BCR

A Fig.3 apresenta as recuperações de cromo extraído pelo protocolo de extração sequencial BCR. Os somatórios das recuperações obtidas em cada fração variaram de 97 a 101 % para as diversas amostras, indicando que não houve perdas significativas no procedimento analítico. A extração de Cr se deu quase que exclusivamente na etapa 4 (recuperações nessa etapa foram $\geq 91\%$), indicando ausência do analito nas seguintes situações: a) fracamente retido na superfície das amostras por interação eletrostática fraca e co-precipitado com os carbonatos; b) ligado aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras e c) ligado à matéria orgânica e sulfetos. Conseqüentemente, cromo está presente dentro das estruturas cristalinas das amostras.

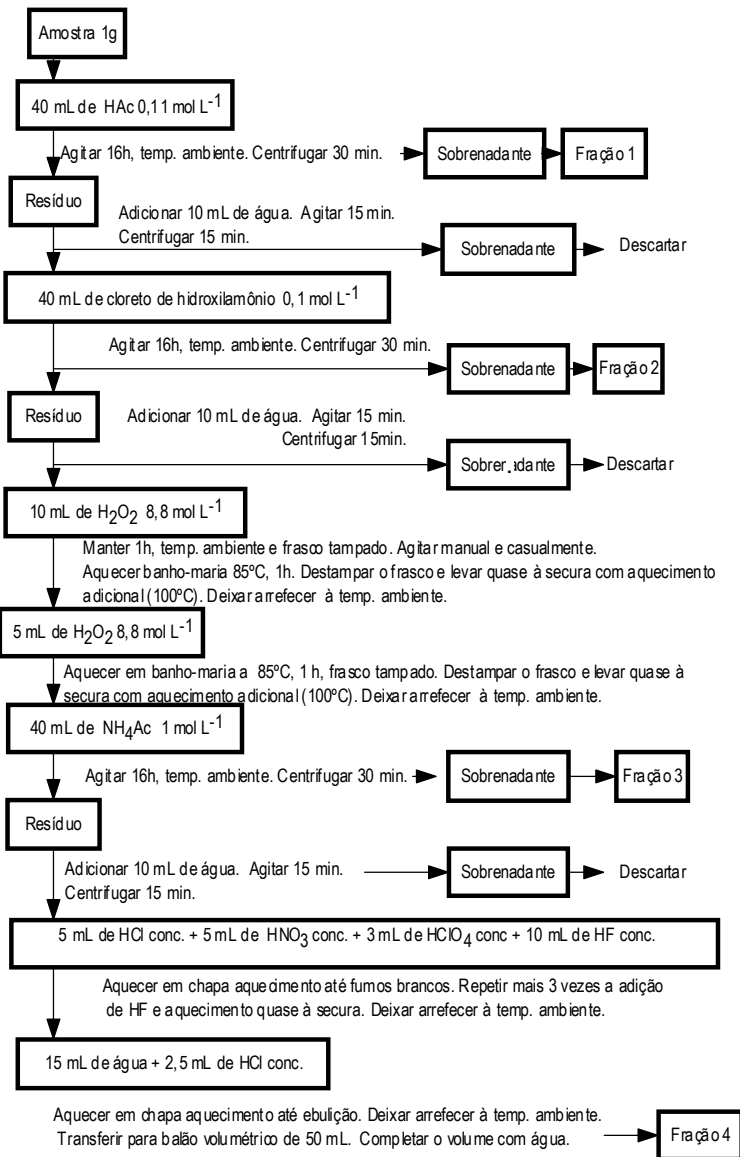


Figura 1. Esquema do protocolo de extração seqüencial BCR

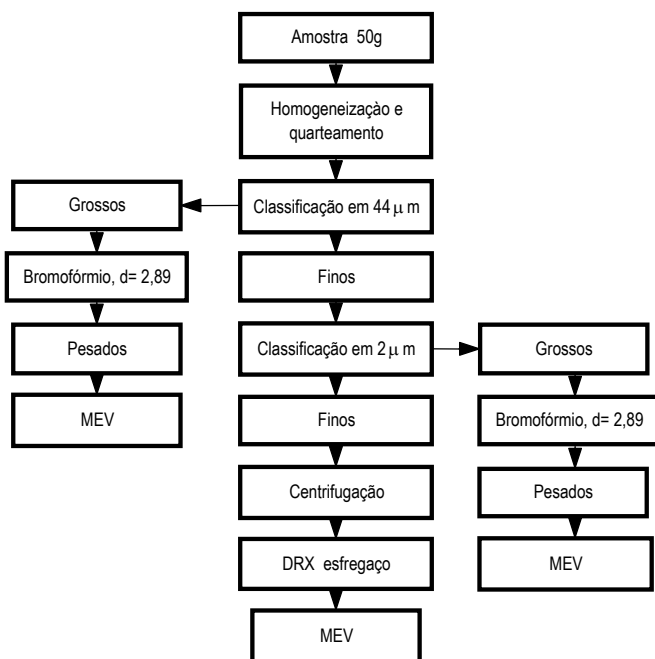


Figura 2 . Esquema do procedimento de fracionamento da amostra para análise [10]

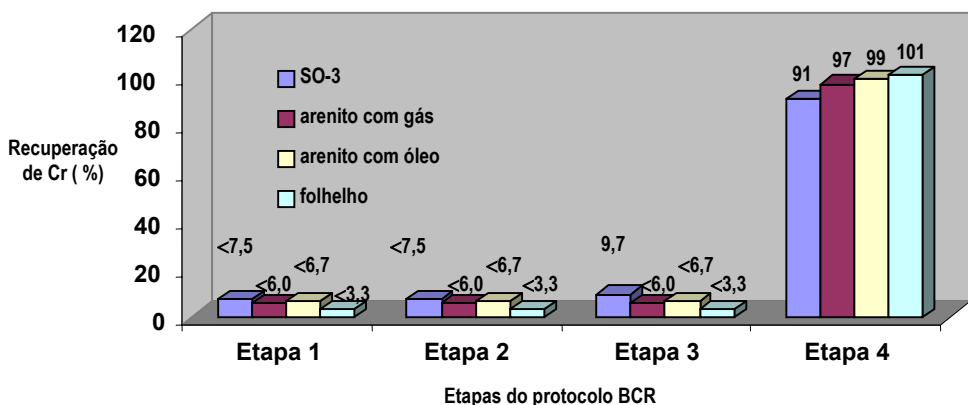


Figura 3. Distribuição percentual de cromo nas diferentes frações obtidas pelo protocolo de extração seqüencial BCR

4.2. Rastreamento e caracterização de fases contendo Cr

De acordo com Reinner [10], a análise de rastreamento e caracterização de fases contendo cromo, não identificou o analito nas frações mais grossas da amostra do arenito 9. Somente nas frações mais finas, argilas, foi identificada uma partícula contendo cromo, associado ao níquel e ferro. A Fig. 4 apresenta a análise da fração fina ao MEV, revelando a presença de pelo menos uma partícula contendo Cr (partícula mais clara no centro da Figura), comprovado pelo espectro de EDX da Fig. 5. Os resultados encontrados confirmam aqueles obtidos na extração seqüencial BCR, que indicam que o analito se encontra numa forma pouco disponível.

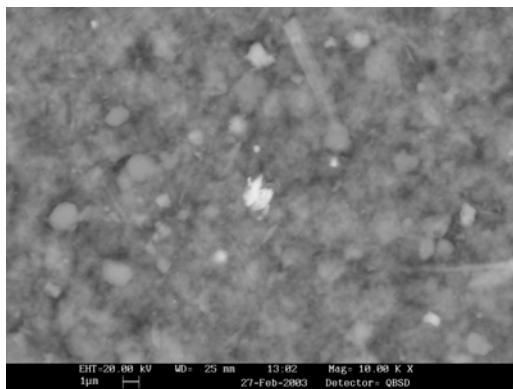


Figura 4. Pequena partícula contendo cromo (partícula mais clara no centro), fração 2 µm [10]

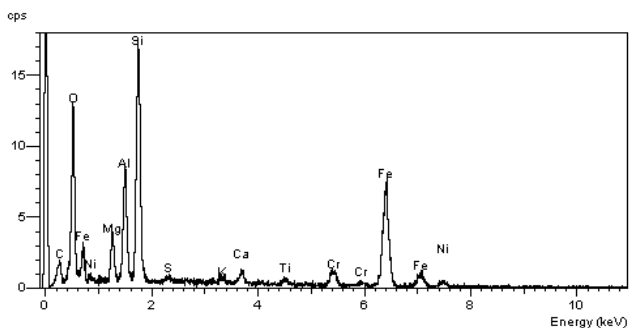


Figura 5. Espectro de EDX da partícula mais clara do centro da imagem da Figura 4 [10]

5. Conclusões

Os resultados obtidos nos estudos de especiação de cromo por extração seqüencial BCR e de rastreamento e caracterização de fases contendo o analito e aqueles obtidos, anteriormente, por extração simples, são concordantes, e indicam que o metal se encontra numa forma pouco disponível nas amostras analisadas, dentro das suas estruturas cristalinas.

Conseqüentemente, é provável que o cromo tenha pouca relevância nas reações que ocorrem no reservatório petrolífero. Apesar da extração seqüencial não diferenciar as espécies com diferentes estados de valência, a sua utilização foi importante para fornecer informações sobre a disponibilidade do metal. Portanto, recomenda-se preliminarmente a sua utilização em estudos de especiação em amostras desconhecidas.

Agradecimentos

Agradecemos à FINEP e PETROBRAS pelo suporte financeiro, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida à aluna Fernanda Nunes Ferreira e ao Dr. Reiner Neumann pelas análises de MEV e DRX.

Bibliografia

- [1] Lima, M.C., Giacomelli, M.B.O., Stüpp, V., Roberge, F.D.; Quím. Nova 2001, 24(6), 734.
- [2] Trace Element Speciation for Environment, Food and Health, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, p.4, 10, 17.
- [3] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.; Anal. Chemistry 1979, 51 (7), 844.
- [4] Kotas, J., Stasicka, Z.; Environ. Pollution 2000, 107, 263.
- [5] Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A.; Analytica Chim. Acta 1997, 342, 91.
- [6] Davidson, C.M., Thomas, R.P., Mc Vey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M.; Analytica Chim. Acta 1994, 291, 277.
- [7] Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D.; Analytica Chim. Acta 1994, 286, 423.
- [8] Pontes, F.V.M., Monteiro, M.I.C., da Silva, L.I.D., Especiação de cromo em amostras de rocha petrolífera-Parte I, XI Jornada de Iniciação Científica, 2003.
- [9] Monteiro, M.I.C., da Silva, L.I.D., Pontes, F.V.M., de Souza, M.M., Moura, P.P.daS., Junior, S.de S.H., Otimização das condições experimentais para determinação de cromo total em rochas por espectrometria de absorção atômica, Relatório Técnico CETEM n°2002/056/00, nov.2002.

[10] Neumann, R., Rastreamento e caracterização de fases contendo Cr, Boletim de Análise SCT/CETEM 65/03, 2003.