

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Uso da Espectrometria por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva para Determinação Indireta de Cloreto e Sulfato em Álcool Combustível

AUTORES:

Thaise J. Chaves¹, Leonardo S.G. Teixeira², Paulo R.B. Guimarães¹, Luiz A.M. Pontes¹, Josanaide S.R. Teixeira³

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia e Arquitetura- UNIFACS, Instituto de Química – UFBA, ³ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnológica da Bahia - IFBAHIA

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Uso da Espectrometria por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva para Determinação Indireta de Cloreto e Sulfato em Álcool Combustível.

Abstract

This paper proposes an alternative analytical method using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) to determine chloride and sulfate ions in ethanol fuel samples after precipitation procedure. The preconcentration methodology involved the precipitation of the analytes as silver chloride and barium sulfate followed by filtration through a paper filter, which demonstrated to be a convenient substrate for EDXRF measurements. The elements were determined directly on the filters using silver and barium lines for the indirect determination of chloride and sulfate ions, respectively. The precisions calculated from 20 consecutive measurements and defined as the coefficient of variation of standard solutions containing $1.0\mu\text{g mL}^{-1}$ of Cl^- and SO_4^{2-} were 7.3% and 5.9%, respectively. The limits of detection (LOD), defined as the analyte concentration that gives a response equivalent to three times the standard deviation of the blank ($n = 10$), were found to be $25\mu\text{g L}^{-1}$ and $30\mu\text{g L}^{-1}$ for Cl^- and SO_4^{2-} , respectively. The proposed method was applied to chloride and sulfate ions determination in hydrated ethanol fuel samples collected from different gas stations.

Introdução

Nos últimos anos, programas privados e governamentais têm sido estabelecidos em vários países com objetivo de encontrar alternativas viáveis para a substituição de combustíveis fósseis convencionais [1]. Entre estes programas, o etanol tem se apresentado de crescente interesse como modo alternativo de melhorar qualidade de ar urbano, diminuindo a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, e minimizando a dependência de óleo importado. O Brasil é um dos países que tem obtido sucesso na implementação de um programa de uso de etanol em larga escala como combustível para automóveis, tanto em misturas etanol-gasolina contendo entre 20% a 25% de etanol anidro, quanto em carros movidos exclusivamente a etanol hidratado [2].

Devido às diferenças químicas entre combustíveis derivados de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados, problemas de corrosão são intrinsecamente mais severos com estes últimos. Etanol dissolve água e sais inorgânicos e o índice de água contida neste tipo de combustível apresenta um papel significativo na corrosão de partes metálicas de máquinas, tubos de combustível e tanques [3]. O processo de corrosão é intensificado através de fatores como condições operacionais, composição de componentes metálicos, e particularmente através da presença de contaminantes, como sulfato e cloreto [4,5].

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável por estabelecer os limites de concentração para sulfato e cloreto no álcool etílico hidratado combustível, que atualmente é 4 mg kg^{-1} e 1 mg kg^{-1} , respectivamente. Oficialmente, a ANP estabelece que a determinação destas espécies deve ser realizada através de cromatografia iônica [6]. Embora sensíveis e seletivos, métodos envolvendo cromatografia são demorados e caros. Existem outros métodos para determinação de ânions inorgânicos em soluções aquosas na literatura que estão sendo adaptados para uso em matrizes alcoólicas [7,8]. Porém, estes métodos normalmente não são suficientemente sensíveis, envolvem procedimentos laboratoriais para preparação da amostra ou permitem a determinação de somente um único analito de cada vez [4].

A espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva é uma técnica instrumental com resolução espectral suficiente para determinação simultânea de metais. Adicionalmente, métodos analíticos que envolvem esta técnica, normalmente, não requerem que a amostra seja submetida a

qualquer tratamento drástico ou demorado, como ácidos concentrados, longos aquecimentos ou diluição em solventes orgânicos [9]. Porém, a aplicação de um procedimento de pré-concentração é uma etapa essencial para determinações por esta técnica, uma vez que a mesma não é sensível o bastante para análise de traços. Nesse sentido, o procedimento de precipitação tem sido usado com o propósito de concentrar os analitos a serem determinados por espectrometria de raios-X. [10–12].

Neste trabalho, propõe-se um procedimento prático para determinação indireta de íons cloreto e sulfato em etanol através de fluorescência de Raios-X, depois de processo de precipitação. A metodologia de pré-concentração envolve a precipitação dos analitos como cloreto de prata e sulfato de bário, seguida por filtração em papel de filtro para medidas por fluorescência.

EXPERIMENTAL

Equipamentos

As medidas de fluorescência foram realizadas através de espectrômetro de fluorescência de Raios-X equipado com tubo de ródio, Shimadzu EDX 800 (Kyoto, Japão) e detector de Si(Li). As condições instrumentais foram as seguintes: tempo de irradiação, 100 s; voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 30mA, respectivamente; atmosfera, ar. As linhas analíticas foram 22.105 keV (K_{α}) para a prata, e 4.651 keV (L_{α}) para o bário, para determinação indireta de cloreto e sulfato, respectivamente. Todas as medidas foram baseadas na integração das intensidades dos picos.

Reagentes e Amostras

Todas as soluções foram preparadas usando reagentes de grau analítico (Merck, Darmstadt, Germany) e água desmineralizada de alto grau de pureza obtida através do uso do Sistema de Água Milli-Q (Millipore, France).

Utilizou-se etanol hidratado (min., 95,1%) para o preparo das soluções de cloreto e sulfato. As soluções padrão dos ânions (100 gmL^{-1}) foram preparadas pesando cristais de cloreto de sódio secos (min., 99,5%) e sulfato de sódio anidro (min., 99,99%), seguida por diluição com etanol.

A solução precipitante ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 e BaNO_3) foi preparada pesando cristais secos de nitrato de prata (min., 99,8%) e nitrato de bário (min., 99,0%), seguida por diluição em ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Papéis de filtro de alto poder de retenção de partículas finas Whatman no. 542 (Maidstone, England) foram cortados em pequenos discos (diâmetro: 13 mm) e adaptadas suporte para filtração com auxílio de seringas (Sartorius, Alemanha).

As amostras de álcool etílico comercial foram coletas de postos de combustíveis na cidade de Salvador, BA.

Procedimento Geral

Uma alíquota de 10,0 mL da solução padrão ou de uma amostra contendo entre 0,50 e 20,0 μg de cloreto e sulfato foi colocada num balão volumétrico de 50,0 mL juntamente com 3,0 mL da solução precipitante e 6,0 mL de água. O sistema foi submetido a uma temperatura de 25 °C durante 5 minutos. Então, 10,0 mL da mistura foi passada através do sistema de filtração numa vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. Em seguida, o balão volumétrico e o sistema de filtração foram lavados com 3,0 mL de ácido nítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e 2 mL de água e os filtros foram secos a 120°C. O branco analítico foi preparado através do mesmo procedimento utilizando etanol puro hidratado. Os elementos foram determinados no espectrômetro de fluorescência de Raios-X utilizando as linhas analíticas da prata e do bário para

determinação indireta dos íons cloreto e sulfato, respectivamente. A quantidade de cada elemento foi determinada a partir da curva de calibração.

Resultados e Discussão

A análise direta de amostras de etanol combustível para determinação de cloreto e sulfato por fluorescência de raios-X não foi possível porque a técnica não é suficiente sensível para quantificar estes elementos. Então, a aplicação de procedimento de pré-concentração foi uma etapa essencial nesta análise. Uma maneira conveniente para realização de medidas de fluorescência de raios-X foi obtida através da precipitação dos ânions como cloreto de prata e sulfato de bário, seguida por filtração através de papel filtro. As linhas analíticas da prata e do bário foram usadas para a determinação indireta dos ânions, visto que as concentrações da prata e do bário no precipitado são proporcionais às concentrações dos íons cloreto e sulfato, respectivamente.

Variáveis químicas

As concentrações dos reagentes precipitantes no sistema foram estudadas numa faixa entre $4,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $2,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, usando soluções de cloreto e sulfato contendo até $0,40 \mu\text{g mL}^{-1}$ destas espécies. Para esta faixa de concentração, obteve-se a mesma intensidade de sinal, comprovando que a sensibilidade não é afetada pela concentração dos reagentes precipitantes na faixa estudada. As quantidades de AgNO₃ e BaNO₃ foram sempre adicionadas em excesso para garantir a precipitação de todo os íons cloreto e sulfato presente em solução. A concentração final de trabalho de cada reagente precipitante selecionada foi de $4,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, que equivale a adição de 3,0 mL da solução precipitante, conforme descrito na metodologia.

Sabe-se que procedimentos de precipitação são sensíveis à acidez. A cinética da reação, a extensão de interferência, como também a estrutura e solubilidade do BaSO₄ e AgCl formados, são influenciados pela da acidez da solução [14-16]. Desta forma, testaram-se diferentes concentrações de ácido nítrico na solução dos reagentes precipitantes: 0,01 mol L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹. Nenhuma diferença foi encontrada referente à precisão e sensibilidade. A solução 0,1 mol L⁻¹ foi selecionada para prevenir interferência de espécies que possam estar presente nas amostras de etanol combustível.

Estudou-se a composição do solvente numa faixa entre 30 e 60% (v/v). Os resultados obtidos mostraram que a concentração de etanol não pode ser superior a 60% (v/v) devido à redução da solubilidade dos reagentes precipitantes. Isto significa que não só BaSO₄ e AgCl estavam presentes no precipitado, bem como AgNO₃ e BaNO₃, interferindo assim na determinação. Quando concentração de etanol estava abaixo de 45% (v/v), os sinais diminuíram por causa do pequeno volume de amostra acrescentado no procedimento. Uma concentração final de aproximadamente 50% (v/v) foi utilizada nos experimentos, evitando a diluição excessiva da amostra e a precipitação de AgNO₃ e BaNO₃.

Interferentes

Também se estudou as interferências devido à co-existência de íons na determinação simultânea de cloreto e sulfato. Foram preparadas soluções contendo $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ de uma solução padrão de cloreto e sulfato com $50,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada das espécies interferentes. Espécies como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ e PO₄³⁻ não interferem na determinação. Por outro lado, a interferência de brometo e iodeto foi observada, porém em amostra de etanol combustível as quantidades Br⁻ e I⁻ são consideradas extremamente baixas.

Características analíticas e aplicações

As curvas de calibração foram preparadas como descrito na metodologia e encontraram-se bons coeficientes de variação. As curvas analíticas foram construídas com seis pontos, incluindo o branco. Observou-se uma relação linear entre o sinal de intensidade e concentração dos íons cloreto e sulfato para uma faixa de 0,50 a 20,0 µg por 10 mL de amostra. As curvas de calibração podem ser descritas pelas seguintes equações:

$$\text{Cloreto: } I = 0.403 C - 0.002, r = 0.998$$

$$\text{Sulfato: } I = 0.270 C - 0.005, r = 0.999$$

Onde, I é a integração da intensidade do sinal (cps μA^{-1}) e C é a concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de cada ânion. A precisão foi calculada para 20 medidas consecutivas de soluções contendo 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Cl^- e SO_4^{2-} e encontrou-se os coeficientes de variação, de 7,3% e 5,9% respectivamente. Os limites de detecção (LD), definidos a partir da concentração analítica que apresentava três vezes o valor do sinal do branco analítico (n=10), foram estimados em 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cl^- e SO_4^{2-} , respectivamente.

Com o objetivo de analisar o desempenho do método proposto, o procedimento foi aplicado para determinar concentrações dos dois ânions em misturas sintéticas preparadas a partir da adição de diferentes quantidades de cloreto e sulfato em álcool etílico hidratado. Os resultados são apresentados na Tabela 1, demonstrando a capacidade do método para obtenção de resultados confiáveis. Aplicou-se teste t_{pareado} (nível de confiança de 95%) e verificou-se que não há diferença significativa entre o valor encontrada usando o procedimento proposto e quantidade real adicionada nas amostras.

Tabela 1- Resultados obtidos através da determinação simultânea de íons cloreto e sulfato ($\mu\text{g mL}^{-1}$) em misturas sintéticas^a por fluorescência de raios-X após procedimento de precipitação.

Mistura sintética	Quantidade adicionada		Quantidade encontrada ^b	
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Amostra 1	0,50	0,50	0,51 ± 0,03	0,48 ± 0,02
Amostra 2	1,00	0,50	0,97 ± 0,04	0,52 ± 0,04
Amostra 3	0,50	1,00	0,47 ± 0,04	0,98 ± 0,04
Amostra 4	1,50	0,50	1,54 ± 0,06	0,52 ± 0,03
Amostra 5	0,50	1,50	0,48 ± 0,02	1,53 ± 0,05
Amostra 6	1,00	-	1,07 ± 0,04	-
Amostra 7	1,50	-	1,52 ± 0,04	-
Amostra 8	-	1,00	-	0,97 ± 0,03
Amostra 9	-	1,50	-	1,53 ± 0,02

^aMistura binária preparada através da adição de diferentes quantidades de cloreto e sulfato em etanol hidratado (min. 95.1%)

^bDesvio de padrão de três determinações.

O método proposto foi aplicado para determinação de íons cloreto e sulfato em amostras de etanol hidratado combustível coletadas em diferentes postos de abastecimento de Salvador. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. Comparando-se os resultados obtidos com o método de referência usando cromatografia iônica e os resultados obtidos através do procedimento proposto, através de teste t_{pareado} (nível de confiança de 95%), conclui-se que não há diferença significativa.

Tabela 2: Resultados obtidos na determinação de íons cloreto e sulfato ($\mu\text{g mL}^{-1}$) in álcool combustível através do métodos proposto e do método comparativo^a.

Amostra ^b	Método proposto		Método comparativo [17]	
	Cl ⁻	SO ₂ ⁴⁻	Cl ⁻	SO ₂ ⁴⁻
Distribuidor 1	0,63 ± 0,05	0,85 ± 0,03	0,68 ± 0,02	0,88 ± 0,02
Distribuidor 2	1,02 ± 0,06	0,28 ± 0,03	0,92 ± 0,03	0,30 ± 0,01
Distribuidor 3	1,28 ± 0,06	0,84 ± 0,02	1,35 ± 0,04	0,81 ± 0,03
Distribuidor 4	1,11 ± 0,07	0,83 ± 0,01	1,20 ± 0,04	0,80 ± 0,02

^aDesvio de padrão de três determinações.

^bAmostras de etanol combustível coletadas em diferentes postos de combustíveis.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a fluorescência de raios-X por energia dispersiva pode ser considerada uma técnica alternativa para determinação indireta de ânions em álcool etílico combustível. O procedimento proposto provê uma estratégia sensível e simples para a determinação simultânea de íons cloreto e sulfato em amostras de etanol hidratado por fluorescência de raios-X por energia dispersiva, após aplicação da pré-concentração através de procedimento de precipitação. O método é simples e rápido e não submete a amostra a tratamentos drásticos de pré-tratamento. O método é útil para o monitoramento de cloreto e sulfato em grande número de amostras de etanol combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido pela CNPq, FINEP, FAPESB e ANP/PRH 23. Os autores também agradecem a Metrohm (São Paulo) pela realização das análises cromatográficas de íons.

Referências Bibliográficas

- [1] L.S.G. Teixeira, J.F. Brasileiro, M.M. Borges Jr., P.W.L. Cordeiro, *Quim. Nova* 29 (2006) 741.
- [2] L.S.G. Teixeira, E.S. Leão, A.F. Dantas, H.L.C. Pinheiro, A.C.S. Costa, J.B. de Andrade, *Talanta* 64 (2004) 711.
- [3] L.S.G. Teixeira, M.A. Bezerra, V.A. Lemos, H.C. dos Santos, D.S. de Jesus, A.C.S. Costa, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 2555.
- [4] E.A. Pereira, A. Stevanato, A.A. Cardoso, M.F.M. Tavares, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 178.
- [5] H.M. Avelar, P.J.S. Barbeira, *Fuel* 86 (2007) 299.
- [6] BRASIL, Portaria ANP no. 36 de 06/12/2005, Estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) em todo o território nacional.
- [7] W.J. Willians, *Handbook of Anion Determination*, Butterworth-Heinemann, London, 1979.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- [8] AOAC: Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, AOAC, Washington, DC, 1975, p. 1094.
- [9] L.S.G. Teixeira, R.B.S. Rocha, E.V. Sobrinho, P.R.B. Guimarães, L.A.M. Pontes, J.S.R. Teixeira, *Talanta* 72 (2007) 1073.
- [10] P. Peralta-Zamora, L. Cornejo-Ponce, M.I.M.S. Bueno, J.W. Martins, *Talanta* 44 (1997) 811.
- [11] Y. Akama, M. Hayakawa, T. Nakai, F. Kawamura, *Anal. Chim. Acta* 157 (1984) 207.
- [12] H. Watanabe, S. Berman, D.S. Russel, *Talanta* 19 (1972) 1363.
- [13] T. Yamamoto, *Bunseki Kagaku* 36 (1987) 592.
- [14] I.P.A. Morais, M.R.S. Souto, T.I.M.S. Lopes, A.O.S.S. Rangel, *Water Res.* 37 (2003) 4243.
- [15] R.E. Santelli, P.R.S. Lopes, R.C.L. Santelli, A.D.L.R. Wagener, *Anal. Chim. Acta* 300 (1995) 149.
- [16] M. Zenki, Y. Iwadou, *Talanta* 58 (2002) 1055.
- [17] NBR 10894, Brazilian Standard test method for determination of chloride and sulfate in ethanol fuel by ionic chromatography.