

Determinação qualitativa de fenóis obtidos da lavagem de produtos de petróleo por HPLC

Geraldo Beyer Machado*
e Whei Oh Lin**

RESUMO

Desenvolvimento de método analítico por HPLC que reuniu parâmetros cromatográficos necessários e suficientes para a caracterização das classes de fenóis extraídos das amostras obtidas durante o processamento de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE

Análise de soda gasta, fenóis, petróleo, HPLC.

Introdução

Produtos do petróleo possuem fenóis, formados durante o processo de refino do petróleo, pela oxidação hidrocarboneto, a sua condensação e transformação de derivados de fenol e impurezas oxigenadas.

Segundo Bennett (1996,1997), o petróleo do mar do norte é rico em fenol, cresóis e xilenóis. Galceran (1995) afirma que compostos fenólicos contaminam o meio ambiente por causa das aplicações industriais, empregados na produção de matérias-primas, como plásticos, corantes, drogas, pesticidas, antioxidantes, papel e petroquímicos.

Condições adversas como manchas de petróleo em águas da costa marítima contêm gran-

des quantidades de compostos que, em virtude da intensa radiação solar (5% de UV-B, 280-315 nm e 95% de UV-A, 315-400nm), promovem a foto-oxidação produzindo compostos aromáticos oxigenados, como cetonas, fenóis, aldeídos, ácidos carboxílicos, sulfóxidos entre outros (LEE, 2003; McCOLLOM, 2001).

A presença de fenóis na água do mar é um fator preocupante. Especial atenção tem sido dada às atividades de produção de petróleo em áreas *offshore* (costeiras) onde os processos de recuperação necessitam de grandes volumes de água para a manutenção da pressão do reservatório produtor. A consequência desse fato é a contaminação por compostos fenólicos. Portanto, o controle destas emissões no meio ambien-

* Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia (IME).

** Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia (IME).

te marinho se faz necessário (OLIVEIRA, 2000). Apesar da sua grande importância como matéria-prima para o conforto da vida prática, o excesso de fenóis no meio ambiente traz muitos perigos à saúde. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental americana (EPA) e com a legislação da União Européia (EU), são considerados perigosos os cresóis, nitrofenóis, clorofenóis e outros fenóis complexos.

A EPA define que o limite máximo de fenóis na água potável é de 1 a 10 µg/l. A União Européia estabelece que o limite máximo de fenóis na água potável é de 0,1 a 0,5 µg/L. A Organização Mundial da Saúde fixou um limite máximo para cada fenol. Como exemplo, o 2,4,6-triclorofenol, 200 µg/L e o pentaclorofenol, 9 µg/L. Para a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), na legislação brasileira, estabelece que o limite máximo de fenóis na água potável é de 0,001 mg/l a 0,3 mg/L de acordo com a resolução RDC 213 de 30/07/2002. O Ministério da Saúde, por intermédio da portaria 36 de 19/01/1990, estabelece um limite na água potável de até 10 µg/L para os compostos fenólicos, em particular 2,4,6-triclorofenol e clorofenóis.

O petróleo cru e seus produtos de processamento, nafta, gasolina, gás liquefeito, querosene, naftas pesadas, ... etc., geralmente contêm compostos indesejados, tais como sulfurados leves (H_2S), dióxido de carbono, mercaptanos, fenóis, tiofenóis e olefinas. Na presença de olefinas, fenóis e oxigênio, os mercaptanos formam gomas, que catalisam a formação de mais goma, desenvolvendo uma reação em cadeia, prejudicial à qualidade de produtos de petróleo. A pre-

sença de derivados de fenóis impede a ação de inibidores de goma, prejudica o processo de recuperação de sulfurado. A sua remoção fornece um produto final menos prejudicial e traz mais benefício ao meio ambiente.

A "soda gasta" é uma solução resultante do processo de tratamento de petróleo e seu produto por extração básica, é composta principalmente por sais de sulfetos, mercaptanos e derivados fenólicos (Fig. 1).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver método analítico por Cromatografia Líquida de

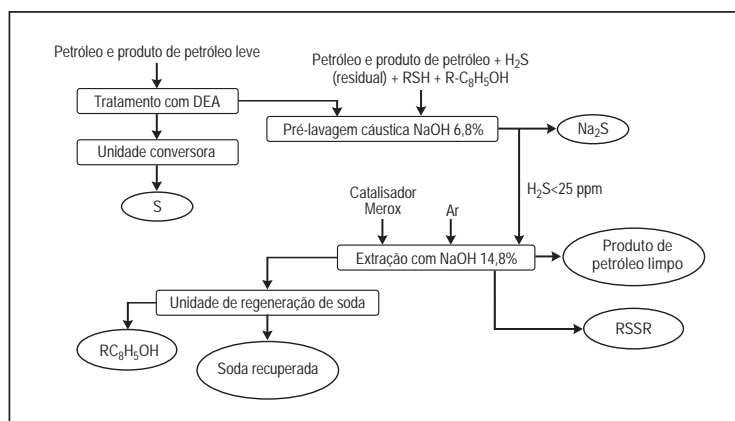


Figura 1 – Tratamento de produtos de petróleo

Alta Eficiência (HPLC) para a determinação de teor de fenóis, seus derivados e aromáticos polares, e a classificação destes aromáticos. Os aromáticos são isolados da soda gasta resultante do tratamento de produtos de petróleo oriunda da REPLAN (Refinaria de Paulínia, Petrobras, SP).

Experimental

O sistema de HPLC consiste de uma bomba ternária Varian 9012 ternary com sistema de distribuição de solventes, um injetor manual Rheodyne 7125, equipado com loop para amostra de 50 ml loop, um detector Varian 9050 UV-VIS

e uma estação de computação *Varian star chromatography workstation software 4.51*. As análises por HPLC sempre é realizada à temperatura ambiente, com fluxo de fase móvel à 1 mL/min, e o comprimento de onda de detecção fica na faixa de 254-278 nm. O espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é Perkin Elmer modelo 1710; o espectrômetro de UV-VIS é Varian DMS 100 e o espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear é Varian Unity-300.

Os compostos fenólicos e outros padrões foram purificados seguindo métodos convencionais até apresentarem pureza cromatográfica superior a 98%. Os solventes utilizados foram: metanol, clorofórmio, diclorometano e etanol grau HPLC, e água purificada, deionizada. Todas as fases móveis foram filtradas com membrana Millipore FG Millex PTFE 0,22 µm. E des-gaseificados por ultrassom e sistema de vácuo. Foram preparadas seguintes soluções padrão concentradas: benzeno; tolueno; etilbenzeno; naftaleno; m-xileno; p-xileno; misturas de xilenos fenol; orto-cresol; meta-cresol; para-cresol; nitrobenzeno; 2-nitrofenol; 3-nitrofenol; 4-nitrofenol e ácido pí-

crico. As soluções padrões são sempre estocadas a 4°C. Essas soluções padrão servem para preparar misturas padrão de 50 ppm. Todas as misturas padrão foram filtradas com membrana Millipore FG Millex PTFE 0,22 µm.

Processo de extração

Cinco amostras de soda gasta, recolhidas das unidades de extração da refinaria REPLAN-PETROBRAS, são: R-33501 (NaOH 5,5 %), V-2241 (NaOH 3,4 %), V-2242 (NaOH 7,6 %), V 33505 (NaOH 3,7 %) e B-22530 (NaOH 4,0 %) (onde R = Reator; V = Vaso; B = Bomba),. Esta soda gasta apresenta colorações variam de castanho claro a preto.

Pesou-se uma alíquota da amostra (Tabela 1) em erlenmeyer de 250 mL e adicionar 20 mL de água. Realizou-se a neutralização com solução de HCl a 2% até pH 4. Quando ocorreu formação de resíduo sólido flutuante, procedeu-se a filtração e dissolução do mesmo em acetona ou metanol (10 mL), coletando-se a solução em um béquer. A solução aquosa foi transferida para um funil de separação e a extração foi realizada

Tabela 1 – Isolamento de material fenólico de soda gasta

amostra	soda gasta (g)	extrato	extrato(g)
R-33501	6,000	E-R-33501	0,777
V-2241	10,530	E-V-2241	0,300
V-2242	4,530	E-V-2242	1,483
V-33505	9,087	E-V-33505	1,167
B-22530	9,734	E-B-22530	1,384

Tabela 2 – Solução de extratos fenólicos em metanol

amostra	Concentração(ppm)	amostra	Concentração (ppm)
E-R33501	1130	E-V2242	1440
E-V2241	1200	E-V33505	1940
		E-B22530	2410

em triplicata com 20 mL de diclorometano para cada extrato (CH_2Cl_2), juntando-se posteriormente as frações. A solução do extrato foi lavada com 10 mL de água destilada e deionizada e o sobrenadante foi separado. Adicionou-se 0,5 g de MgSO_4 anidro e a mistura foi filtrada. No caso das formações de resíduos foram reunidas as frações e procedeu-se a secagem com MgSO_4 anidro. O solvente foi removido restando uma massa de extrato fenólico de consistência oleosa, mostrada na Tabela 1.

Com os extratos foram preparadas soluções em metanol utilizadas para análise no HPLC. A Tabela 2 mostra as soluções dos respectivos extratos fenólicos em metanol.

Resultados e discussão

Curva de calibração

Uma curva de calibração é feita para escolher o melhor intervalo de concentração para as soluções dos padrões. O coeficiente de regressão ($R^2=0,994$) indicou que a faixa de concentração adequada para trabalhar se situa entre 10 a 150 ppm.

Biblioteca de espectro de UV e de cromatograma dos padrões

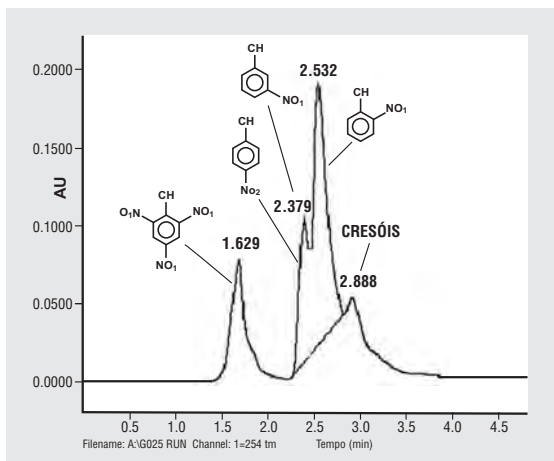
Uma biblioteca de espectros de UV foi construída por meio de soluções padrões em metanol. Cromatogramas HPLC dos padrões foi estabelecido no modo isocrática utilizando metanol como solvente. Os espectros de UV das soluções padrão tornaram possível a identificação dos picos de maior área para consideração dos tempos de retenção nos cromatograma, identificando assim a substância.

Desenvolvimento do método

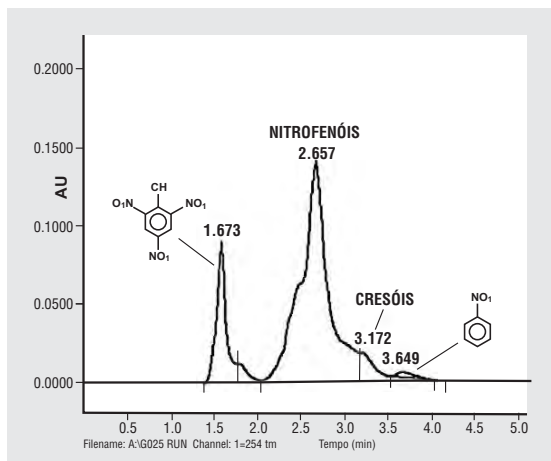
Com o objetivo de se obter os melhores tempos de retenção e seletividade para cada

padrão ou classe de compostos foram estudadas primeiramente eluições isocráticas com metanol 100%, MeOH/ H_2O 95/05, MeOH/ H_2O 90/10, MeOH/ H_2O 88/12 e MeOH/ H_2O 70/30 utilizando-se misturas padrão do grupo I(G-I): benzeno, tolueno, e p-xileno; grupo II (G-II): benzeno, tolueno e fenol; grupo III (G-III): benzeno, tolueno, fenol e o-cresol; grupo IV (G-IV): o-cresol, m-cresol, p-cresol; grupo V (G-V): fenol, nitrobenzeno, benzeno, tolueno; Grupo VI (G-VI): 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol e fenol; grupo VII (G-VII): o-xileno; m-xileno e p-xileno; grupo VIII (G-VIII): 2,4,6-trinitrofenol, fenol, p-nitrofenol, m-nitrofenol, o-nitrofenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, nitrobenzeno, benzeno, tolueno, p-xileno e m-xileno. A Fig. 2 mostra cromatograma mistura padrão G-VIII sob eluição isocrática. Observou-se que cada classe de compostos separou-se dentro de um intervalo de tempo de retenção numa determinada fase móvel. Estes procedimentos tornaram possível fazer inúmeras eluições em gradiente para melhorar a separação dos compostos e a sua classificação pelo tempo de retenção, estabelecendo, assim, a melhor condição para separação de compostos fenólicos de uma mistura. A Fig. 3 mostra cromatograma de gradiente da mistura padrão G-VIII.

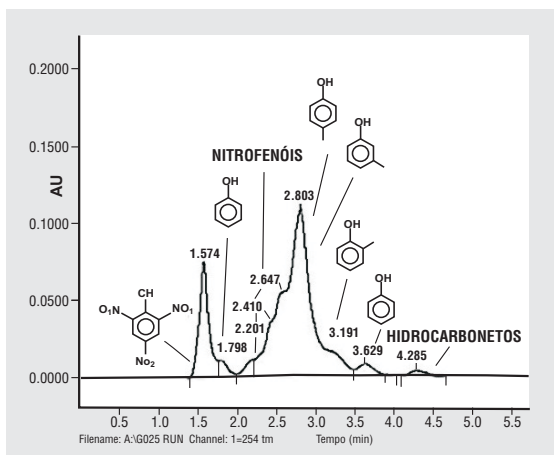
Foram diferenciadas três regiões na resolução dos compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos. Cada região se baseia num determinado intervalo de tempo e é utilizado como critério de distinção entre as classes estudadas. Os nitrofenóis ou compostos mais polares se situam na primeira região (C-I), enquanto os de polaridade menor como os isômeros cresóis (alquilfenóis) aparecem na segunda região (C-II) e os apolares que são eluídos em fase móvel de polaridade mais baixa na última região (C-III).



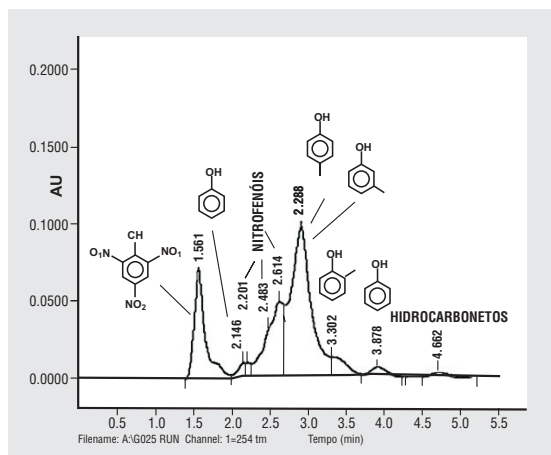
a) 100% MeOH



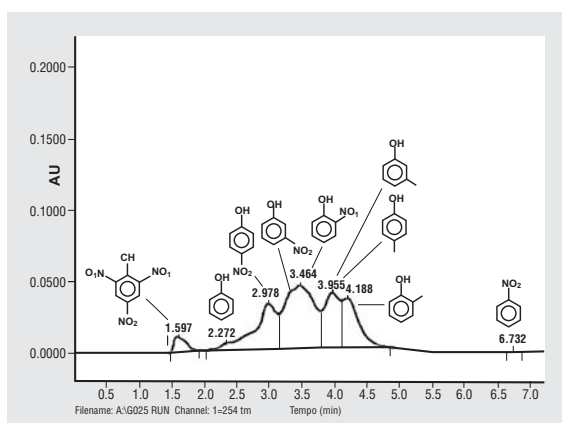
b) MeOH:H₂O, 95:5



c) MeOH:H₂O, 90:10



d) MeOH:H₂O, 88:12



e) MeOH:H₂O, 70:30

Fig. 2 – Cromatograma de eluição isocrática da mistura padrão G-VIII

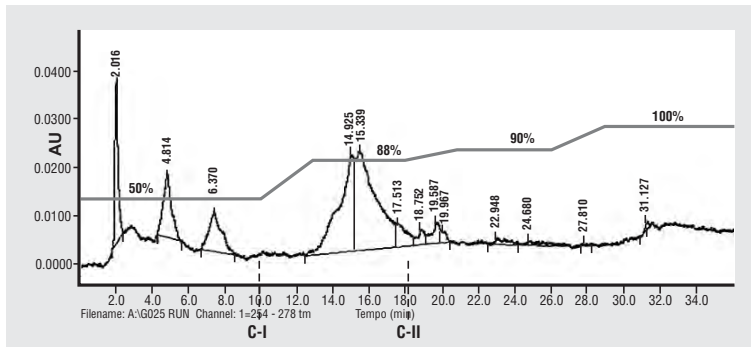


Fig. 4 b) – Cromatograma do extrato E-V2241

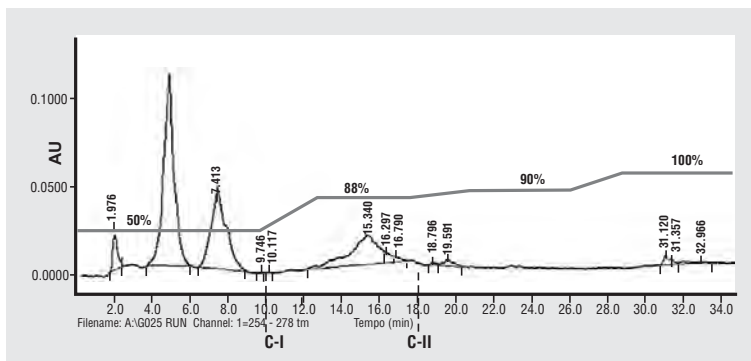


Fig. 4 c) – Cromatograma do extrato E-V2242

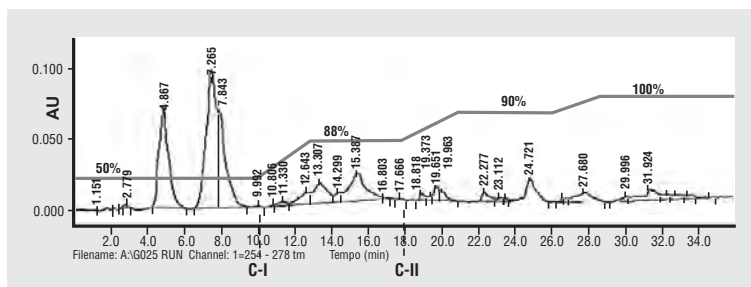


Fig. 4 d) – Cromatograma do extrato E-V33505

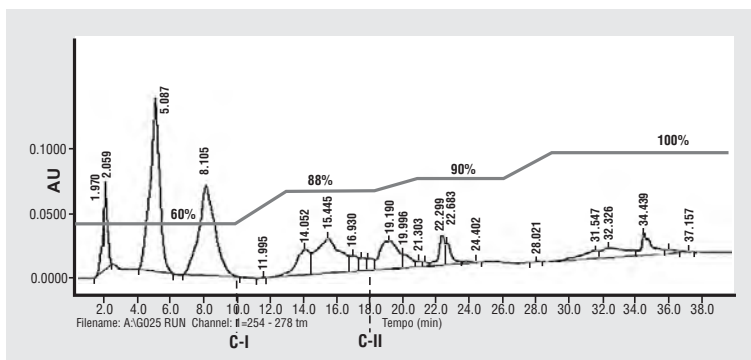


Fig. 4 e) – Cromatograma do extrato E-B22530

cromatogramas dos extratos de soda gasta.

O cromatograma do extrato, E-R33501 (Fig. 4a), mostra a presença de quantidade significativa de fenóis polares (C-I) e os fenóis alquilados (C-II) junto com a presença de aromáticos alquilados. O extrato E-V2241 (Fig. 4b) demonstra um comportamento singular, porém com pouco aromáticos alquilados. O cromatograma do extrato E-V2242 (Fig. 4c) mostra que os fenóis polares se tornou como componentes principais, a quantidade dos aromáticos polares diminuiu e quase não há presença de aromáticos alquilados. O cromatograma do extrato E-V33505 (Fig. 4d) destaca também a presença de fenóis polares (C-I), porém a fração com tempo de retenção em volta de 7,40 minutos virou componente principal em comparação com o de E-V2242 (Fig. 4c) cujo componente principal é o tempo de retenção em volta de 4,80 minutos.

A Fig. 4d mostra na primeira região (C-I, $t = 0 - 10$ min) fenóis polares nos quais podem ser notados o fenol comum ($t = 4,86$ min) e os fenóis polares saindo sobrepostos em volta de $t = 7,84$ min. Na segunda região (C-II, $t = 10 - 18$ min) somente três picos possuem área

que pode ser aproveitada para indicar compostos de menor polaridade, e tempos de retenção respectivamente (12,642, 13,307 e 15,378min), que sugerem a presença alquilfenóis. Na terceira região após 20 minutos de corrida, não se verificam picos, e, em 31 minutos sai um pico relativo a algum aromático alquilado em regime de fase móvel com metanol 100%.

O cromatograma Fig. 4e apresenta picos sobrepostos de tempos de retenção 1,97, 2,07, 5,07 e 8,11min que representa a presença de fenóis polares. Na segunda região (C-II, t = 10 – 18 min) com solvente de eluição mais polar proporcionando que compostos menos polares de maior massa molar, os alquilfenóis, sejam iludidos. Na terceira região, C-III, com porcentagem de metanol maior, são eluídos os compostos apolares.

Referências

- [1] B. BENNETT, B.F.J. BOWLER, S.R. LARTER, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3697.
- [2] B.BENNETT, S.R. LARTER, *Geochim. Et Cosmochim. Acta* 61 (20)(1997) 4393
- [3] M. T. GALCERAN, O. JÁUREGUI, *Anal. Chim. Acta*, 304 (1995) 75
- [4] T. M. McCOLLOM, J. S. SEEWALD, B. R. T. SIMONETT, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 65 (3) (2000) 455.
- [5] R. F. LEE, *Sci. & Technol. Bulletin*, (2003) 1.
- [6] R. C. G de OLIVEIRA, M. C. K. de OLIVEIRA, *Bol. Téc. PETROBRAS*, 43 (2), (2000) 129.
- [7] L. ZHAO, H. K. LEE, *J. Chromat. A*, 931 (2001) 95.
- [8] E. G. TOLEDO, M. D. PRAT, M. F. ALPENDURADA, *J. Chromat. A*, 923 (2001) .45.
- [9] M. LLOMPART, M. LOURIDO, P. LANDIN, C. G. JARES, R. CELA, *J. Chromat. A*, 963 (2002).137.
- [10] M. L. DAVI, F. GNUDI, *Pergamon*, 33(1999) 3213.
- [12] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC 213 (2002) 30/07.
- [13] C. B. HENRIQUES, M. J. LAURO, Caracterização da soda gasta da REPLAN, Relatório técnico da Petrobras UM REPLAN, 1998.
- [14] S.W. JEFFREY, R. F. C. MANTOURA, S. W. WRIGHT, *Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guide-Lines To Modern Methods*, Unesco Publishing, 1995 p.410.
- [15] H. SADTLER, *The Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra*, Sadtler Heyden, 1979.
- [16] L. R. SNYDER, J. J. KIRKLAND, J. L. GLAJCH, *Practical HPLC Method Development*, A. Wiley & Sons inc. 2a ed., N.Y, 1997.

Conclusão

Foi desenvolvido método analítico por HPLC que reuniu parâmetros cromatográficos necessários e suficientes para a caracterização das classes de fenóis extraídos das amostras obtidas durante o processamento de petróleo. Os fenóis polares foram separados dos fenóis menos polares, utilizando-se a eluição em modo gradiente, que permitiu distinguir regiões dos cromatogramas em que se apresentam as classes de fenóis. O método desenvolvido é importante, pois fornece maior eficiência em monitoramento do processo de tratamento cáustico de petróleo e produtos de petróleo.

Agradecimentos

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) – Brasil e à Refinaria Paulínia, Petrobrás. 