

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA CONATA POR ELETROFORESE CAPILAR

Aluna: Nathalie Costa Torres Barbosa
Orientadora: Tatiana Dillenbourg Saint’Pierre
Co-Orientadora: Roberta Amorim de Assis

Introdução

A eletroforese é um método de separação baseado nas velocidades de migração diferenciais de espécies carregadas em um campo elétrico de corrente contínua [1]. Esta técnica de separação foi desenvolvida pelo químico sueco Arne Tiselius, nos anos 1930, para estudo de proteínas do soro sanguíneo; ele ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1948 por este trabalho.

Uma característica particular marcante da eletroforese é a sua habilidade única em separar macromoléculas carregadas de interesse fornecendo separações rápidas, com alta resolução, utilizando volumes de amostra excepcionalmente pequenos (de 0,1 a 10 nL). As espécies separadas são eluídas no final do capilar, de modo que detectores quantitativos, similares aos encontrados em cromatografia líquida de alta eficiência podem ser usados em vez das técnicas pouco eficientes de revelação de manchas da eletroforese em gel.

A aplicação de alta voltagem através de um tubo capilar de sílica fundida contendo uma solução tampão produz um fluxo eletrosmótico, causando uma migração do solvente em direção ao cátodo. A velocidade do fluxo eletrosmótico é geralmente maior que a velocidade de migração eletroforética dos íons individuais e este fenômeno torna-se efetivamente a bomba de fase móvel na eletroforese capilar.

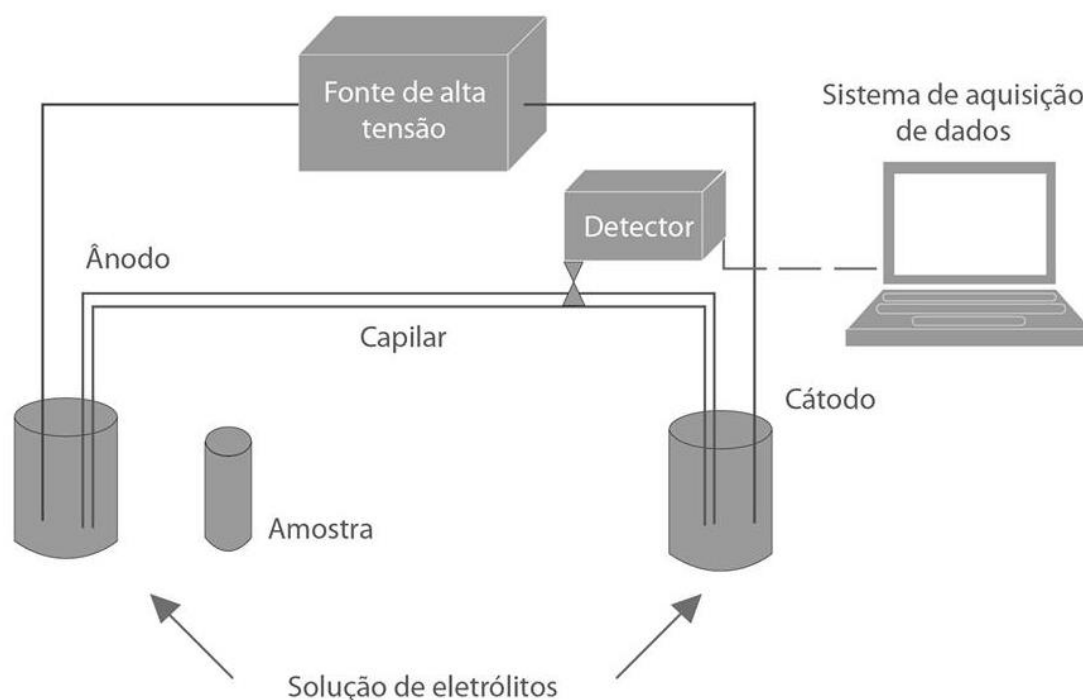


Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema para eletroforese capilar.

Uma separação eletroforética (Figura 1) é realizada pela injeção de uma pequena quantidade de amostra em uma solução tampão aquosa contida em um tubo estreito. Uma alta diferença de potencial é aplicada sobre extensão do tampão, por meio de um par de eletrodos localizados em cada extremidade do sistema.

Este campo faz com que os íons da amostra migrem em direção a um ou outro eletrodo. A velocidade de migração de uma dada espécie depende da sua carga e do seu tamanho. Assim, as separações são baseadas nas diferenças na razão carga/tamanho dos vários analitos em uma amostra. Quanto maior for esta razão, mais rápido o íon migra no campo elétrico.

Durante o processo de extração do petróleo [2] ocorre, de forma indesejada, a extração da água conata, a qual se encontra emulsificada ao óleo produzido. Esta água contém alta salinidade e pode dificultar os processos de produção e refino do petróleo, causando precipitação de sais e, conseqüentemente, a incrustação dos dutos.

A determinação dos ácidos orgânicos em diversas amostras pode ser feita por cromatografia iônica [1], na qual ocorre a separação e determinação de íons em colunas com capacidade de troca iônica relativamente baixa. Porém, essa técnica tem sérias limitações em relação à composição das amostras, como por exemplo, a alta salinidade encontrada em amostras de água conata.

Objetivos

Minimizar a interferência que o sinal do cloreto, o qual possui altas concentrações nas amostras de água conata, causa na detecção do sinal dos ânions orgânicos no equipamento de eletroforese capilar, para posteriormente determinar os ácidos orgânicos presentes em amostras de água conata.

Materiais e Métodos Experimentais

A. Preparação das soluções

As soluções utilizadas no equipamento foram: hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, hidróxido de sódio 0.1 mol L⁻¹, água Mili-Q, solução-tampão para ânions orgânicos pH 5.6 (Agilent) e amostra. Todas as soluções utilizadas no equipamento, inclusive a água, foram degaseificadas em banho de ultrassom durante 10 minutos e filtradas em filtros descartáveis de 45 µm.

B. Condicionamento do capilar

Ao iniciar o uso do equipamento de eletroforese capilar da Agilent modelo HPCE 3D (Figura 2), preparou-se o capilar com aproximadamente 65 cm de comprimento e 75 µm de diâmetro interno e realizou o seu condicionamento para deixá-lo em condições adequadas de operação estudadas anteriormente. O condicionamento inicial e entre corridas é feito com a injeção no capilar de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio por 5 min, água Mili-Q por 5 min e solução-tampão da Agilent (pH 5,6) durante 10 min. Quando o capilar é novo, o condicionamento inicial é feito com a injeção no capilar de 1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio por 20 minutos, 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio por 10 min, água Mili-Q por 10 min e solução-tampão (pH 5,6) durante 30 min.

C. Parâmetros utilizados no equipamento

Os parâmetros instrumentais utilizados foram:

- Comprimento de onda: 350,20 nm com referência de 220,10 nm
- Injeção da amostra: 50 mbar em 10 segundos
- Polaridade: negativa
- Temperatura: 25 °C
- Voltagem: -28 kV



Figura 2. Equipamento de eletroforese capilar da Agilent.

Metodologia

O laboratório LABSPECTRO é responsável por receber amostras de petróleo e tratá-las fazendo a separação da água conata do óleo. Este laboratório determina a concentração de cloreto e poucos ácidos orgânicos (acético e fórmico) por cromatografia iônica. A concentração de cloreto encontrada nas amostras é bem mais alta em comparação a dos ácidos orgânicos.

Com o intuito de fazer um estudo preliminar sobre como o sinal de cada componente aparece no equipamento de eletroforese capilar, construiu-se uma matriz com os principais componentes de interesse, o cloreto e os ácidos orgânicos (acético, fórmico, oxálico e propiônico), utilizando as concentrações reais de cada um encontradas na cromatografia iônica. Dessa forma, soluções com concentrações fixas dos ácidos orgânicos e concentrações variadas de cloreto foram preparadas para verificar em que concentração de cloreto aproximadamente é possível visualizar os picos dos ânions orgânicos no gráfico do equipamento.

Sabendo-se a faixa de concentração de cloreto que permite visualizar o pico dos ânions orgânicos, foi feito o estudo de identificação de cada componente, através da área de pico e do tempo de retenção de cada ânion. Assim, soluções de acetato, formiato, oxalato e propionato foram analisadas separadamente no equipamento.

Embora não seja esperada interferência de cloreto em eletroforese capilar, foi observado que, em altas concentrações deste, a separação entre os picos dos ânions dos ácidos orgânicos em estudo não foi eficiente. Para diminuir a concentração de cloreto nas amostras de água conata, foi utilizado um filtro de prata Dionex OnGuard II Ag que retém o cloreto, formando o precipitado cloreto de prata durante a filtração da amostra. Alternativamente, foi proposta a precipitação do mesmo pela adição de nitrato de prata. A solução resultante é filtrada e introduzida na eletroforese capilar para medida dos ânions orgânicos.

Resultados e discussão

Na cromatografia iônica foi encontrado em amostras de água conata concentrações de ácidos orgânicos, como o acético e fórmico, aproximadamente entre 1 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} . Assim, amostras foram preparadas com concentrações de 5 mg L^{-1} e de 1 mg L^{-1} de acetato, formiato, oxalato e propionato com o intuito de descobrir se seria possível identificar os sinais dos ânions orgânicos nessas concentrações baixas no equipamento de eletroforese capilar.

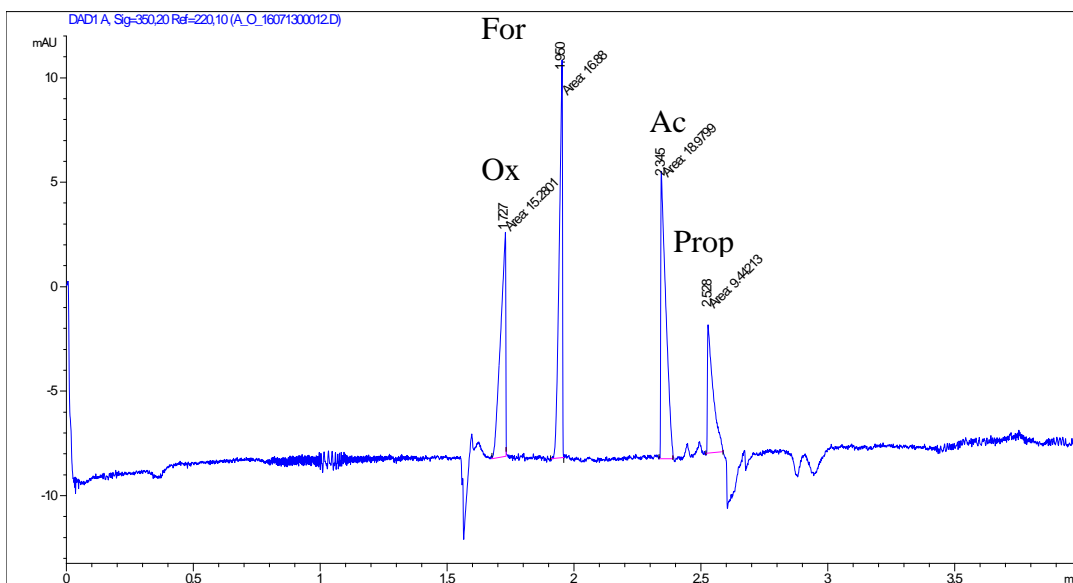


Figura 3. Eletroferograma do acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 5 mg L^{-1} .

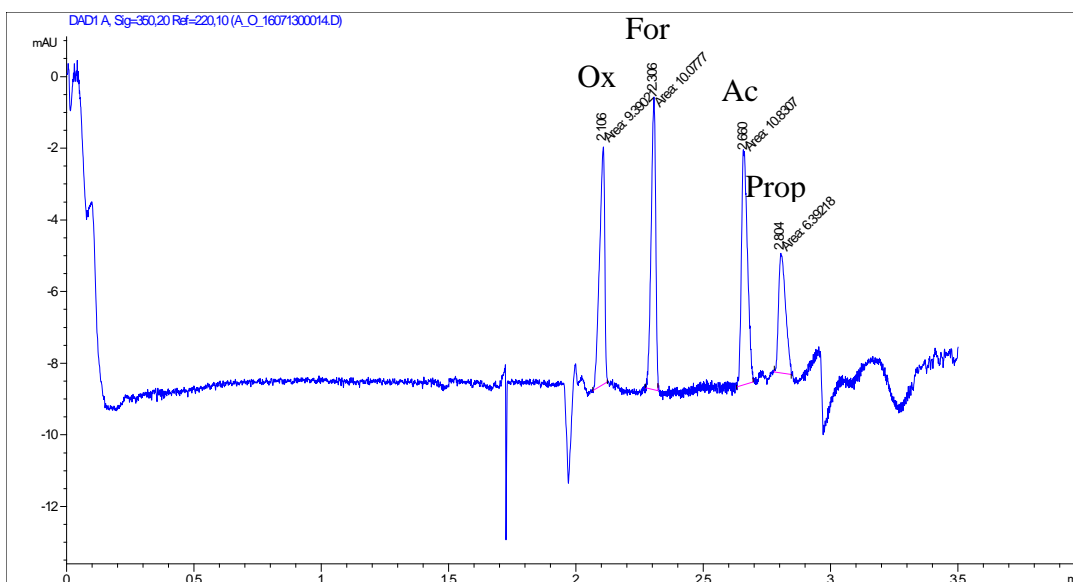


Figura 4. Eletroferograma do acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 1 ppm .

De acordo com os eletroferogramas mostrados nas figuras 3 e 4, nota-se que os picos dos ânions orgânicos estão bem definidos a uma concentração baixa de 1 mg L^{-1} . Dessa maneira, iniciou-se o estudo da máxima concentração de cloreto que pode haver na solução de modo que o seu sinal não interfira na visualização e detecção do sinal dos demais.

A interferência por cloreto foi estudada, variando sua concentração a partir de 5000 mg L^{-1} e verificou-se que, para concentrações acima de 80 mg L^{-1} de Cl^- (Figura 6), ocorre sobreposição do sinal deste com o sinal do oxalato e, em concentrações maiores ainda, não é possível identificar o sinal do formiato.

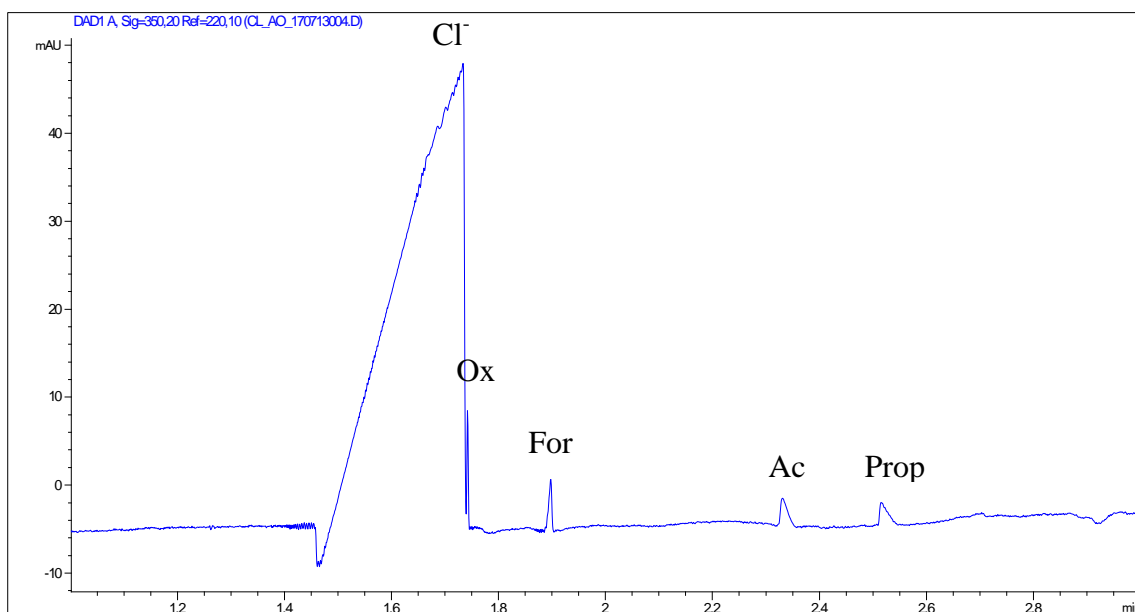


Figura 5. Eletroferograma do acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 1 mg L^{-1} e cloreto (Cl^-) à 200 mg L^{-1} .

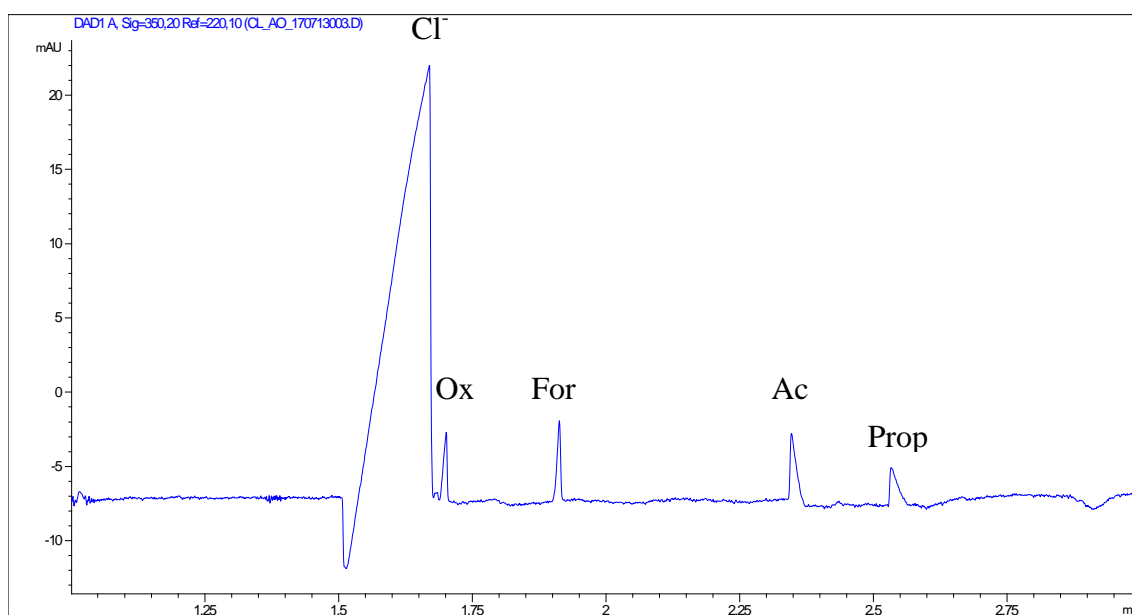


Figura 6. Eletroferograma do acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 1 mg L^{-1} e cloreto (Cl^-) à 80 mg L^{-1} .

A fim de minimizar a interferência do cloreto, sem perda de sensibilidade dos ânions, uma solução com 1000 mg L^{-1} de cloreto foi filtrada em filtros Dionex OnGuard II Ag, porém surgiram novos sinais que não foram identificados entre os sinais dos analitos.

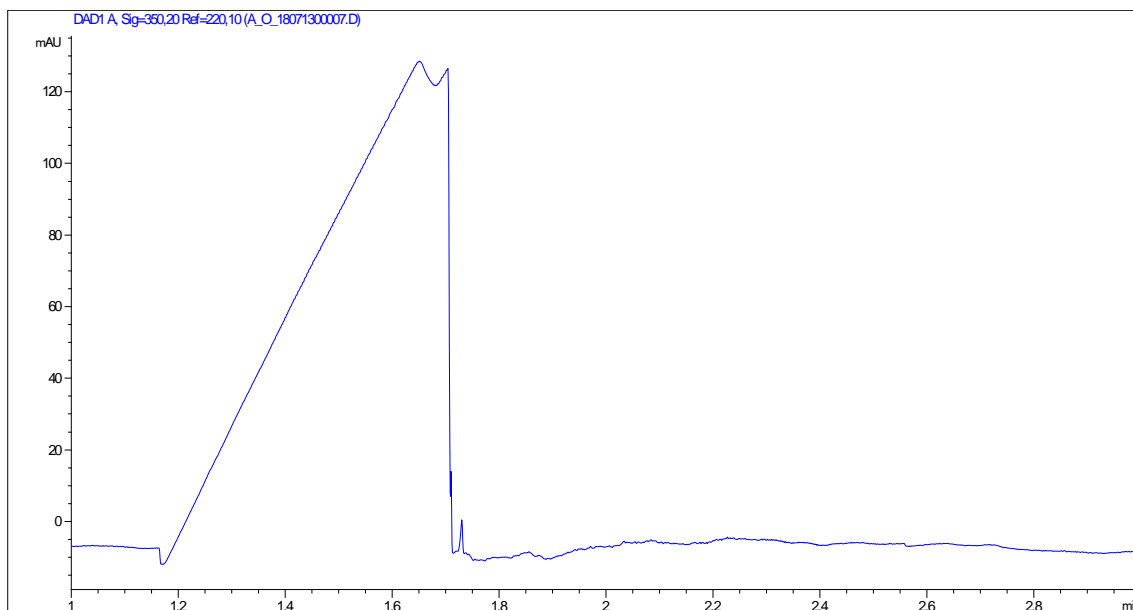


Figura 7. Eletroferograma do acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 1 mg L^{-1} e cloreto (Cl^-) à 1000 mg L^{-1} .

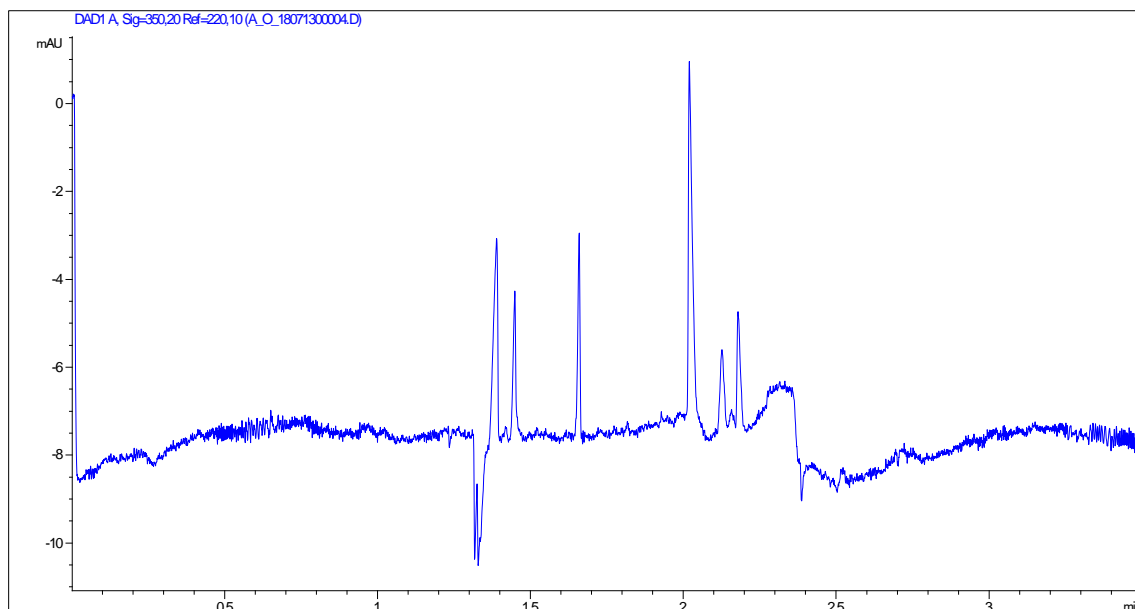


Figura 8. Eletroferograma da solução filtrada de acetato (Ac), formiato (For), oxalato (Ox) e propionato (Prop) à 1 mg L^{-1} e cloreto (Cl^-) à 1000 mg L^{-1} , após filtração.

A precipitação do cloreto ao adicionar nitrato de prata à solução está sendo estudada como uma forma alternativa de diminuir a concentração de cloreto.

Conclusões

O estudo preliminar sobre a diminuição da concentração de cloreto foi extremamente relevante, pois quando se utilizou uma solução teste com as concentrações reais de cloreto e dos ânions orgânicos encontrados em amostras de água conata, foi possível detectar sobreposição no sinal dos ânions.

Após a otimização da visualização dos sinais dos ânions no equipamento de eletroforese capilar, o procedimento de analisar as amostras de água conata se torna simples e vantajoso, pois volumes extremamente pequenos (na ordem de microlitros) de amostra são utilizados.

A interferência do cloreto em amostras salinas foi minimizada através de filtro impregnado com sal de Ag ou da precipitação e posterior filtração, a fim de diminuir a concentração do mesmo para 80 mg L^{-1} , sendo que o último se mostrou mais eficiente para a determinação de ânions orgânicos em água conata.

Referências

- 1 - HOLLER, F. J. SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.
- 2 - ROCHA SILVA, C. R. **Água produzida na extração de petróleo**. Salvador, 2000. 27p. Monografia (Especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia.
- 3 - http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000400023&script=sci_arttext, acessado em julho de 2013.
- 4 - <http://viseumais.com/viseu/roche-oferece-equipamento-cientifico-a-escola-superior-agraria-de-viseu/>, acessado em julho de 2013.