

DETERMINAÇÃO DE AMÔNIO FIXO E DE NITROGÊNIO ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE ROCHA PETROLÍFERA

Vanessa dos Santos Emídio

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Maria Inês Couto Monteiro

Orientadora, Química Analítica, D.Sc.

Lílian Irene Dias da Silva

Co-orientadora, Físico-Química, M.Sc

Manuel Castro Carneiro

Co-orientador, Química Analítica, D.Sc.

RESUMO

As espécies $N\text{-NH}_4^+_{\text{fixo}}$ e $N_{\text{orgânico}}$ foram determinadas em amostras de rocha petrolífera e em amostras de referência certificadas de solo. As amostras foram tratadas com HF para a destruição das estruturas cristalinas dos minerais de silicatos e liberação do $N\text{-NH}_4^+_{\text{fixo}}$. A concentração de $N_{\text{orgânico}}$, foi calculada pela diferença entre a concentração de $N_{\text{Kjeldahl total}}$ e as concentrações das espécies de $N\text{-NH}_4^+_{\text{fixo}} + N_{\text{trocável total}}$. Nas amostras

de rocha petrolíferas analisadas, a maior parte do nitrogênio está na forma de $\text{NH}_4^+_{\text{fixo}}$ (58 e 48% do total); a segunda espécie mais abundante é de $N_{\text{orgânico}}$ (37 e 39% do total) e a espécie $N_{\text{trocável total}}$ está presente em menor concentração (5 e 13% do total), respectivamente. Os resultados indicaram que as concentrações das espécies de nitrogênio estão relacionadas com as composições cristalinas das amostras analisadas.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A PRESENÇA DA ESPÉCIE $N\text{-NH}_4^+$ NOS SOLOS E SEDIMENTOS

Os íons NH_4^+ nos solos e sedimentos podem estar presentes como um sal (p.ex. substâncias húmicas), fracamente adsorvidos na superfície ($\text{NH}_4^+_{\text{trocável}}$) ou fixos nos espaços interlamelares dos minerais argilosos ($\text{NH}_4^+_{\text{fixo}}$) (HATTON et al., 1990). A fixação do íon NH_4^+ , resultante da sua troca com os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , H^+ , presentes nas camadas interlamelares expandidas dos minerais argilosos, causa uma contração da estrutura

cristalina das argilas, encapsulando o amônio nessas camadas. Potássio, um cátion também fixável, interfere com o desprendimento do amônio fixo para nitrificação de organismos e plantas superiores. Os principais minerais argilosos responsáveis pela fixação do íon NH_4^+ em solos são: montmorilonita, illita e vermiculita. Os feldspatos também fixam o íon NH_4^+ (DHARIWAL e STEVENSON, 1958).

Na literatura não há definição dos termos trocável e fixo para o íon NH_4^+ . Devido à utilização de diferentes extratores, os termos trocável e fixo são geralmente definidos arbitrariamente. Como a maioria dos pesquisadores utiliza uma solução extratora de KCl 1 mol L^{-1} , muitos acharam conveniente considerar a espécie fixa, como aquela que não é extraída por uma solução de KCl 1 mol L^{-1} à temperatura ambiente, enquanto que a espécie trocável é aquela extraída nessas condições (BREMNER e KEENEY, 1966, STEVENSON, 1962).

1.2. DETERMINAÇÃO DE N-NH_4^+ fixo

Na literatura, dois métodos foram propostos para a determinação de N-NH_4^+ fixo: (a) destilação em duplicata e (b) extração com HF. No primeiro método, a amostra é submetida à destilação utilizando NaOH para remover amônio trocável e interlamelar. Uma segunda destilação, utilizando KOH, remove o amônio trocável. A diferença entre as quantidades de amônio desprendido pelas duas destilações corresponde ao amônio fixo (DHARIWAL e STEVENSON, 1958). O método baseia-se no fato de que a solução de NaOH expande o espaçamento d (001) dos minerais silicatos, permitindo aos íons NH_4^+ fixo escaparem, enquanto que a solução de KOH contrai o espaçamento d (001), inibindo a saída das espécies fixas (STEVENSON, 1959). Entretanto, esse método apresenta alguns problemas: (a) remoção incompleta de N-NH_4^+ fixo nos minerais argilosos de illita e (b) variação da quantidade de amônia liberada do material orgânico de solos na destilação alcalina com a velocidade e tempo de destilação. Em solos normais, potássio causa interferências na determinação de N-NH_4^+ fixo, na destilação com NaOH, obtendo-se menores valores da espécie (DHARIWAL e STEVENSON, 1958). No segundo método, a extração com HF envolve destilação alcalina da amônia liberada quando a amostra é tratada com HF + H_2SO_4 . Interferências resultantes da de-aminação de materiais orgânicos nitrogenados podem ser eliminadas pré-tratando a amostra com KOH aquecido. Esse procedimento também remove N-NH_4^+ trocável e matéria orgânica (DHARIWAL e STEVENSON, 1958). O extrato de HF é então neutralizado com NaOH várias horas antes da destilação (STEVENSON

,1962). A amônia é então recolhida em ácido bórico e a concentração de $N-NH_4^{+fixo}$ determinada por titulação com solução-padrão de um ácido mineral (DHARIWAL e STEVENSON, 1958, STEVENSON, 1962, HATTON et al. 1992). Soluções de HF têm sido utilizadas para destruir a rede cristalina dos silicatos e liberar a espécie $N-NH_4^{+fixo}$ presente em diferentes matrizes: rochas (STEVENSON 1959, STEVENSON, 1962, HATTON et al. 1990), solos (DHARIWAL e STEVENSON, 1958) argilas (DHARIWAL e STEVENSON 1958, STEVENSON, 1962) e folhelhos (STEVENSON, 1959).

DHARIWAL e STEVENSON (1958) determinaram $N-NH_4^{+fixo}$ em argilas e solos, sendo que os minerais argilosos foram previamente saturados com solução de NH_4Cl 1 mol L^{-1} . Foram pesados cerca de 1g de amostra de argila ou 2g de solo finamente pulverizado, e adicionados 50mL de solução de KOH 1 mol L^{-1} . A mistura foi colocada em autoclave por 8 h (pressão de 20 libras e temperatura de $120^\circ C$), para remover matéria orgânica e $N-NH_4^{+trocável}$. No caso de solos calcáreos, os carbonatos foram removidos com HCl . A mistura foi transferida para um tubo de centrifuga de 50mL, centrifugada, e lavada três vezes com 20 mL de KCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, em cada lavagem. Foram adicionados 15mL de solução de HF , e a mistura mantida por 12 a 16 h em repouso, com ocasional agitação. Em seguida, a mistura foi transferida para um sistema de micro-destilação de Parnas-Wagner, contendo solução de $NaOH$, suficiente para neutralizar o HF . A amônia destilada foi recolhida em ácido bórico e titulada com solução padrão de HCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$.

STEVENSON (1959) utilizou procedimento semelhante ao proposto por DHARIWAL e STEVENSON (1958) para determinação de $N-NH_4^{+fixo}$ em folhelhos e rochas graníticas. Foi medida uma massa de 0,5 a 1g de amostra finamente pulverizada (100 mesh). Em seguida, a amostra foi tratada com 20 mL de KOH 1 mol L^{-1} por 6h. O resíduo foi recuperado por centrifugação em frasco de polietileno, lavado com água, e tratado com 10 mL de solução contendo HF $7,5\text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0\text{ mol L}^{-1}$. Para rochas graníticas, a mistura foi transferida para um becher de polietileno e aquecido a $80^\circ C$ até quase à secura. A amônia desprendida foi destilada com uma solução básica e recolhida em solução ácida. A concentração de NH_3 foi determinada colorimetricamente pelo reagente de Nessler. Os resultados indicaram a presença de $N-NH_4^{+fixo}$. A espécie $N-NH_4^{+trocável}$ não foi encontrada.

2. OBJETIVO

O trabalho é continuação daqueles apresentados por FERREIRA, PONTES e HENRIQUE JUNIOR et al, (2004) e teve como objetivo implementar os

métodos mais adequados para a determinação das espécies $N_{\text{orgânico}}$ e $N\text{-NH}_4^+_{\text{fixo}}$ em amostras de rocha petrolífera e solos para fornecer subsídios para a elucidação dos mecanismos de reação entre os metabólitos produzidos pelas bactérias e os componentes da rocha reservatório.

3. EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPAMENTO

Para a destilação da amônia foi utilizado um destilador modelo TE 036/1 Tecnal, semi-automático, acoplado a um banho termostatzado, alimentado com água Milli-Q, com a finalidade de estabilizar a temperatura do condensador, garantindo a condensação total da amônia, e de fornecer água para a caldeira, isenta de contaminação, para a diminuição do branco. Para a centrifugação das amostras foi utilizada a centrífuga CELM, modelo LS-3 plus. Para a determinação da espécie $N\text{-NH}_4^+_{\text{fixo}}$ foram fabricados tubos de polipropileno, resistentes ao HF. Para as determinações colorimétricas da espécie $N\text{-NH}_4^+$ foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 12/1.0 nm (1.3) UV-Vis. Foram utilizadas celas de 1 cm de caminho óptico. Para aquecimento em banho-maria foi utilizado o Banho Quimis 149 e para o quecimento do banho de areia, uma placa de quecimento modelo MA 239 Marconi.

3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.). Água destilada e deionizada foi purificada em um sistema Milli-Q. Foram utilizados ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda.; cloreto de amônio, fenol e nitroprussiato de sódio fornecidos pela Merck e hipoclorito de sódio da Isofar. Foram utilizados três materiais de referência certificados de solo, NCS DC 73319, 73321, 73326, fornecidos pelo China National Analysis Center for Iron and Steel (Beijing - China). Foram analisadas duas amostras de rocha petrolífera 7 e 9.

Foram preparadas as seguintes soluções-padrão para a construção da curva analítica:

Solução - padrão estoque de amônio $100 \text{ mg L}^{-1} N\text{-NH}_4^+$: dissolveram-se 0,382 g de NH_4Cl anidro, previamente seco a 100°C , em água e diluiu-se para 1000 mL.

Solução - padrão intermediária de amônio $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$: foram pipetados 5 mL da solução estoque de amônio e diluídos para 50 mL com água em balão volumétrico. A solução foi utilizada imediatamente após a sua preparação.

Soluções - padrão de amônio 0,1 a $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$: foram preparadas soluções com concentrações finais de N na faixa de 0,1 a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,036 \text{ mmol L}^{-1}$, diluindo-se adequadamente os padrões intermediários. A solução foi utilizada imediatamente após a sua preparação. Quando as soluções - padrão foram submetidas às etapas de digestão e destilação, foram utilizadas massas iniciais de NH_4Cl de 5 a $25 \mu\text{g N}$.

Na determinação de N-NH_4^+ fixo foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução de hidróxido de potássio 1 mol L^{-1} : foram pesados 56 g de KOH e dissolvidos em água. A solução foi avolumada com água a 1000 mL.

Mistura de HF $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl 1 mol L^{-1} : foram misturados 31 mL de HCl, 129,4 mL de HF e água. O volume foi completado com água a 1000 mL.

Na etapa de destilação foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} : foram pesados 400 g de NaOH e dissolvidos em água. A solução foi avolumada com água a 1000 mL.

Solução de ácido sulfúrico $0,9 \text{ mmol L}^{-1}$: adicionaram-se 25 mL de H_2SO_4 concentrado em cerca de 500 mL de água. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, completou-se o volume com água para 1000 mL. Pipetaram-se 2 mL desta solução e diluiu-se novamente com água para 1000 mL.

Na determinação colorimétrica foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução de fenol e nitroprussiato de sódio - foram pesados 5 g de fenol e 0,025 g de nitroprussiato de sódio, dissolvidos em água e misturados. O volume da solução foi completado com água a 100 mL.

Solução de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio - foram dissolvidos 2,5 g de NaOH em um pouco de água e misturados com uma solução de hipoclorito de sódio contendo aproximadamente 0,21% de cloro ativo. A solução foi avolumada para 100 mL com água.

3.3. PROCEDIMENTOS

3.3.1. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA DE ARENITO COM ÓLEO

O procedimento foi idêntico àquele utilizado por FERREIRA et al.(2004).

3.3.2. DETERMINAÇÃO DE $N-NH_4^{+}$ fixo PELO MÉTODO DE DESTILAÇÃO COM ARRASTE DE VAPOR

A determinação de $N-NH_4^{+}$ fixo foi baseada no procedimento descrito por DHARIWAL e STEVENSON (1958). Cerca de 0,2 g de amostra foi transferida para um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL. Foram adicionados 25 mL de KOH 1 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida em banho-maria a 80°C por 8h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante descartado, e o resíduo lavado 3 vezes com porções de 5mL de KOH 1 mol L⁻¹ e finalmente com 5 mL de água. Ao resíduo foram adicionados 10 mL de uma mistura contendo HF 7,5 mol L⁻¹ e HCl 1,0 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida em banho de areia a 80°C por 12 a 16h, até próximo à secura. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para o tubo de polipropileno, com ajuda de HCl 0,1 mol L⁻¹. O tubo foi conectado ao sistema de destilação. Foi utilizado, como receptor do destilado, um frasco Erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mL de H₂SO₄ 0,9 mmol L⁻¹. Ao tubo contendo amostra, foram adicionados, cuidadosamente, um excesso (10 mL) de NaOH 10 mol 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 a 50 mL (o tempo total de destilação foi de aproximadamente 3 min).

3.3.3. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO AMÔNIO

O procedimento foi idêntico àquele utilizado por PONTES et al.(2004)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. 1. DETERMINAÇÃO DE $N-NH_4^{+}$ fixo E $N_{orgânico}$

A Tabela 1 também apresenta as concentrações de $N_{trocável}$ total, $N_{Kjeldahl}$ total obtidas em trabalhos anteriores (HENRIQUE JUNIOR et al., 2004 e FERREIRA et al., 2004, respectivamente) além das espécies $N-NH_4^{+}$ fixo e $N_{orgânico}$. Considerando-se que o método Kjeldahl para determinação de N_{total} inclui as espécies $N_{orgânico}$, $N-NH_4^{+}$ trocável, $N-NH_4^{+}$ fixo e parte do $N-NO_3^- + N-NO_2^-$, a concentração de $N_{orgânico}$ pode ser determinada pela diferença entre

as concentrações de $N_{\text{Kjeldahl total}}$ e de $N_{\text{troçável total}} + N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$. Nas amostras de rocha petrolífera 7 e 9 a maior parte do nitrogênio presente está na forma de $N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$ (58 e 48% do total). A segunda espécie mais abundante é $N_{\text{orgânico}}$ (37 e 39% do total). A espécie $N_{\text{troçável total}}$ está presente em menor concentração (13 e 5% do total), respectivamente. De acordo com OLIVEIRA (2004), os resultados de difratometria de raio X (DRX), obtidos para tais amostras mostraram composições cristalinas semelhantes (quartzo, feldspatos, mica e traços de gipso para a amostra 7, enquanto que a amostra 9 apresentou quartzo, feldspatos, mica e traços de anfibólio), justificando os resultados semelhantes das espécies de nitrogênio. Na amostra certificada de solo 73326, as espécies $N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$, $N_{\text{orgânico}}$, e $N_{\text{troçável total}}$ estão presentes nas proporções de 51, 44 e 6% do total, respectivamente. Segundo OLIVEIRA (2004), a DRX dessa amostra apresentou como fase cristalina, quartzo, feldspato, calcita, dolomita e traços de mica. Nas amostras certificadas de solo 73319 e 73321, as espécies mais abundantes estão em ordem decrescente: $N_{\text{orgânico}}$ (87 e 79% do total), $N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$ (9 e 17 % do total) e $N_{\text{troçável total}}$ (3 e 4% do total), respectivamente. As análises de DRX dessas amostras apresentaram quartzo e feldspatos (microclínio e anortita), conforme OLIVEIRA (2004).

Tabela1. Concentração de $N_{\text{troçável total}}$, $N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$, $N_{\text{orgânico}}$ e N_{total} Kjeldahl

Amostra	Concentração de N_{total} ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Concentração das espécies de nitrogênio ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	certificado	Kjeldahl	$N_{\text{troçável total}}$	$N\text{-NH}_4^+\text{fixo}$	$N_{\text{orgânico}}$
73319	1870 \pm 54	1846 \pm 17 (n=3)	62,8 \pm 2,0 (n=3)	173 \pm 17 (n=3)	1610
73321	640 \pm 40	626 \pm 21 (n=3)	23,8 \pm 3,9 (n=3)	107 \pm 2 (n=3)	495
73326	370 \pm 43	400 \pm 32 (n=3)	23,6 \pm 3,0 (n=3)	202 \pm 5 (n=3)	174
7	—	647 \pm 13 (n=3)	29,4 \pm 1,6 (n=4)	378 \pm 14 (n=3)	240
9	—	179 \pm 10 (n=3)	23,2 \pm 7,0 (n=4)	85,9 \pm 5.54 (n=3)	70

$$N_{\text{orgânico}} = N_{\text{Kjeldahl total}} - (N_{\text{troçável total}} + N\text{-NH}_4^+\text{fixo})$$

5. CONCLUSÕES

Nas amostras de rocha petroífera 7 e 9 , a maior parte do nitrogênio está na forma de NH_4^+ fixo, (58 e 48% do total); a segunda espécie mais abundante é $\text{N}_{\text{orgânico}}$ (37 e 39% do total) e a espécie $\text{N}_{\text{trocável total}}$ está presente em menor concentração (5 e 13% do total), respectivamente.

Os resultados indicaram que as concentrações das espécies de nitrogênio estão relacionadas com as composições cristalinas das amostras analisadas.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Bremner J.M., Keeney D.R. (1966). Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3. exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by extraction-distillation methods. Soil Science Society of American Proceedings, 30, 577-582.
- Dhariwal A .P.S., Stevenson F.J. (1958). Determination of fixed ammonium in soils. Soil Science, 86, 343-349.
- Ferreira F.N. (2004). Determinação de Nitrogênio Total em Amostras de Rocha Petrolífera pelo Método Kjeldahl / Indofenol.
- Hatton D., Pilarski J., Pickering W.F. (1990). Modified procedure for the determination of exchangeable ammonium ions in lake sediments. Chemical Speciation and Bioavailability, 2 (4), 139-147.
- Hatton D., Pilarski J., Pickering W.F. (1992). Errors in the determination of low levels of nitrate in lake sediments. Chemical Speciation and Bioavailability, 4 (2), 53-58.
- Henrique Junior S.S. (2004). Determinação das Espécies Inorgânicas Trocáveis de Nitrogênio em Amostras de Rocha Petrolífera.
- Oliveira C.H. (2004). Análise de difração de raio X, Boletim de análise SCT/CETEM 037/04.
- Pontes F.V.M. (2004). Método do Indofenol para Determinação de Nitrogênio em Amostras de Rocha Petrolífera.
- Stevenson F.J. (1959). On the presence of fixed ammonium in rocks. Science, 130 (3369), 221-222.
- Stevenson F.J. (1962). Chemical state of the nitrogen in rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 26, 797-809.