

# **DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO E ENXOFRE EM ROCHAS PETROLÍFERAS E SOLOS PELO MÉTODO DE DUMAS**

**Cristiane Nascimento Santana**

Bolsista de Inic. Científica, Eng<sup>a</sup>. Química, UFRJ

**Manuel Castro Carneiro**

Orientador, Químico, D. Sc.

**Lílian Irene Dias da Silva**

Co-orientadora, Química, M. Sc.

**Maria Inês Couto Monteiro**

Co-orientadora, Química, D. Sc.

## **RESUMO**

Foram estabelecidas as condições mais adequadas para a determinação de nitrogênio total e enxofre total em amostras de rocha petrolífera e amostras de referência certificadas de solo NCS DC 73319, 73321 e 73326 pelo método de Dumas. Foi estudada a influência da

proporção da massa de amostra/massa de catalisador e determinada a melhor temperatura de combustão da amostra. Os resultados de nitrogênio nas amostras de rocha petrolífera foram comparados com aqueles obtidos, em trabalho anterior, pelo método micro-Kjeldahl.

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL ( $N_{TOTAL}$ )**

Os métodos mais utilizados para a determinação de  $N_{total}$  são: (a) método de Kjeldahl (método NKT), que é essencialmente um procedimento de oxidação úmida e (b) método de Dumas, que é basicamente uma técnica de oxidação seca (combustão) (KEENEY e BREMNER 1967). O método de Kjeldahl é um método simples e de baixo custo, porém muito laborioso.

## **1.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE $N_{\text{TOTAL}}$ PELO MÉTODO DE DUMAS**

O método automatizado de Dumas apresenta muitas vantagens: rapidez, análise elementar simultânea (C, N e S ou C, H e N, dependendo da configuração do equipamento) e necessita de um mínimo de pré-tratamento da amostra (MATEJOVIC 1993). Sendo assim, a substituição do método de Kjeldahl por técnicas automatizadas, baseadas no método de Dumas, são muito desejadas (MATEJOVIC 1993). Ao longo dos anos, o método de Dumas foi automatizado e modernizado, e os resultados obtidos de nitrogênio total ( $N_{\text{total}}$ ) têm sido comparados principalmente com o método de Kjeldahl (KEENEY e BREMNER 1967, OXENHAM *et al.* 1983, YEOMANS e BREMNER 1991, JIMENEZ e LADHA 1993, MATEJOVIC 1993, WANG *et al.* 1993, LEE *et al.* 1996, PÉREZ *et al.* 2001, WATSON e GALLIHER 2001, MARCÓ *et al.* 2002).

Na literatura, foram utilizadas diferentes temperaturas de combustão para a determinação de  $N_{\text{total}}$  pelo método de Dumas: 850°C (LEE *et al.* 1996), 925°C (JIMENEZ e LADHA 1993, PÉREZ *et al.* 2001), 950°C (YEOMANS e BREMNER 1991), 1000°C (MATEJOVIC 1997) e 1350°C (KOWALENKO 2001). Em 1997, Matejovic observou que os resultados mais concordantes em ensaios de proficiência com amostras de solo foram obtidos utilizando a temperatura de combustão de 1000°C, quando testadas as temperaturas de 700, 900, 1000, 1100 e 1200°C, usando o equipamento CNS-2000 da LECO.

Foi observado também que o método de Dumas é muito influenciado pela massa da amostra e tamanho da partícula (PÉREZ *et al.* 2001). Foram encontrados resultados concordantes de  $N_{\text{total}}$  em solos quando foram utilizados os métodos de Dumas e de Kjeldahl e tamanhos de partículas < 0,177 mm. Amostras cominuídas não forneceram bons resultados (PÉREZ *et al.* 2001). Kowalenko (2001) recomendou a pulverização das amostras a < 2 mm, já que a pulverização < 100 mesh (0,150 mm) resultou em uma diminuição de N e S. Yeomans e Bremner 1991, utilizaram amostras < 150 mesh (0,106 mm).

Para a determinação de  $N_{\text{total}}$ , alguns autores recomendaram a secagem ao ar das amostras (YEOMANS e BREMNER 1991, MATEJOVIC 1993, KOVALENKO 2001). Jimenez e Ladha 1993, recomendaram secagem das amostras entre 30 e 35°C. Para a secagem de 20 g de amostra úmida, foram necessários de 3 a 4 dias, antes da sua cominuição.

### **1.3. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE $N_{\text{TOTAL}}$ OBTIDOS PELOS MÉTODOS DE DUMAS E DE KJELDAHL**

A maioria dos autores encontrou resultados similares de  $N_{\text{total}}$  em solos, quando os métodos de Dumas e de Kjeldahl foram comparados (OXENHAM *et al.* 1983, YEOMANS e BREMNER 1991, PÉREZ *et al.* 2001). Entretanto, alguns autores obtiveram resultados maiores (KEENEY e BREMNER 1967, JIMENEZ e LADHA 1993) ou menores (LEE *et al.* 1996, KOWALENKO 2001) de  $N_{\text{total}}$  em solos, quando o método de Dumas foi comparado ao método de Kjeldahl. De acordo com Keeney e Bremner 1967, os maiores resultados de nitrogênio total obtidos em solos orgânicos pelo método de Dumas foram devidos à formação de metano durante a combustão, interferência essa que pode ser eliminada pela substituição do catalisador de CuO pelo CuO-Pt.

Quanto à precisão e exatidão dos métodos de Dumas e de Kjeldahl há também divergências. Oxenham *et al.* 1983 observaram que o método de Dumas, quando aplicado a amostras de solos e plantas, apresentou precisão semelhante àquela do Kjeldahl. Entretanto, Wang *et al.* 1993, observaram que o método de Kjeldahl forneceu resultados mais precisos e exatos que o método de combustão, quando aplicado a uma variedade de tipos de solos. Em 2001, Watson e Galliher observaram que o método de Dumas quando aplicado em equipamentos mais modernos, forneceu resultados mais exatos de  $N_{\text{total}}$  que aqueles obtidos pelo procedimento clássico de Kjeldahl, quando as amostras de solo apresentavam quantidades substanciais de  $N\text{-NO}_3^-$ .

Os limites de detecção (LOD) encontrados na literatura para a determinação de  $N_{\text{total}}$  pelo método de Dumas foram maiores que aqueles obtidos pelo método de Kjeldahl. Para o método de Dumas foram encontrados LODs de 200 ppm (OXENHAM *et al.* 1983, WANG *et al.* 1993), 500 ppm (YEOMANS e BREMNER 1991) e 700 ppm (MATEJOVIC 1993). Para o método de Kjeldahl foi encontrado um LOD de 25 ppm (WANG *et al.* 1993).

### **1.4. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL ( $S_{\text{TOTAL}}$ ) PELO MÉTODO DE DUMAS**

Para determinação de enxofre total ( $S_{\text{total}}$ ), há muito pouca informação na literatura. Em um trabalho (KOWALENKO, 2001), foi observado que os resultados obtidos de  $S_{\text{total}}$  pelo analisador LECO modelo 521 não foram tão bons quanto àqueles obtidos pelo método de Tabatabai e Bremner (1970).

## **1.5. ANALISADOR ELEMENTAR LECO CNS – 2000**

O analisador elementar de carbono, enxofre e nitrogênio, LECO CNS – 2000, é um instrumento que detecta carbono e enxofre na forma de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente, através de detetores de infravermelho não-dispersivo. Também determina nitrogênio na forma de N<sub>2</sub>, através de um detetor de condutividade térmica. Todo o instrumento é controlado por um microprocessador.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo estabelecer as condições mais adequadas para a determinação de nitrogênio total e enxofre total em amostras de rocha petrolífera pelo método de Dumas. Os resultados de nitrogênio total foram comparados com aqueles obtidos pelo método micro-Kjeldahl.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. EQUIPAMENTO**

Foi utilizado um analisador CNS – 2000 da LECO Corporation (St. Joseph, MI, USA) para as determinações de N<sub>total</sub> e S<sub>total</sub> em amostras de rocha petrolífera e em materiais de referência certificados de solos. Foi utilizada uma balança analítica Sartorius, modelo CP124S e uma impressora OKI Microline 320 Turbo, 9 Pin, ambas conectadas ao analisador.

### **3.2. REAGENTES E AMOSTRAS**

Foram analisadas amostras de referência certificadas de solo fornecidas pelo China National Analysis Center for Iron and Steel NCS DC 73319, 73321 e 73326, um padrão secundário de solo obtido da LECO (502-062) e amostras de rocha petrolífera (7 e 9). O catalisador utilizado foi o COM-CAT Accelerator da LECO (502-321). Os gases hélio ultra-puro (99,999%) e oxigênio científico (99,9999%) foram fornecidos pela AGA (Deutschland).

### 3.3. PROCEDIMENTO

*Pré-tratamento da amostra de rocha petrolífera com óleo* – O procedimento foi idêntico àquele utilizado por Ferreira et al. (2004).

Foram construídas curvas de calibração para  $N_{total}$  e  $S_{total}$  utilizando um padrão de solo LECO (502-062). O padrão de solo LECO também foi analisado como amostra. A análise tem início com a pesagem da amostra numa barqueta de cerâmica, que é introduzida manualmente na câmara de combustão, localizada no interior do forno, previamente aquecido. A temperatura do forno pode ser alterada para controlar a combustão. Ao selecionar *analyse* na tela do computador, o sistema de purga é acionado e após seu término, inicia-se liberação de oxigênio para a combustão da amostra. O processo de combustão converte todos os compostos contendo carbono, enxofre e nitrogênio em  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $N_2/NO_x$ , respectivamente. Ao saírem da câmara de combustão, os gases são bombeados através de tubos contendo perclorato de magnésio (*Anydrone*), para a retirada da umidade, prevenindo assim, interferências na detecção de C e S. Em seguida, os gases passam por um filtro de partículas e são coletados num tanque cilíndrico de 6 L, onde permanecem por um período curto de tempo para homogeneizar a mistura de gases, antes de sua liberação para as células de infravermelho e *loop* de alíquotas. Uma alíquota do gás é então bombeada através das células de infravermelho para se determinar carbono e enxofre. Após esta determinação a alíquota do gás é arrastada pelo gás carreador (He) para um sistema de redução aquecido com catalisador à base de cobre, contendo várias formas de cobre e um material catalítico, para reduzir  $NO_x$  a  $N_2$ . Em seguida, esse gás é arrastado para um tubo contendo *Lecosorb*, para remoção de  $CO_2$  e para um tubo contendo *Anydrone*, para remoção de umidade. Finalmente, o  $N_2$  é conduzido para uma célula de condutividade térmica para determinação de nitrogênio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DE AMOSTRA/CATALISADOR

A barqueta apresenta um volume pequeno, que pode conter uma massa máxima de 1,5 g. Portanto, foram testadas as proporções de massa de amostra de rocha petrolífera (7)/catalisador COM-CAT de 1:1, 1:2 e 1:5. Foi utilizada uma massa de 0,2 g de amostra em todos os experimentos. Os

resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que há um aumento crescente da concentração de  $N_{total}$  com o aumento da massa do catalisador. Sendo assim, a melhor proporção é de 1:5.

**Tabela 1 . Influência da proporção de amostra/catalisador no sinal de  $N_{total}$  (n=5)**

Proporção de massa de amostra/massa de catalisador COM-CAT			
	1:1	1:2	1:5
N (ppm)	793 ± 63	831 ± 23	1045 ± 38

## 4.2. DETERMINAÇÃO DA MELHOR TEMPERATURA DE COMBUSTÃO DA AMOSTRA

Para a seleção da melhor temperatura de combustão foi feito um estudo utilizando as temperaturas de 1000, 1200 e 1350 °C, para a determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  nas amostras. Concomitantemente, foi realizado um outro estudo para verificar a necessidade ou não do uso de catalisador COM-CAT para a determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$ . A proporção de amostra/catalisador utilizada foi de 1:5. A massa de amostra de 0,2 g foi mantida constante em todos os experimentos. Além disso, todas as análises de N e S realizadas no LECO representam a média de três determinações.

A Tabela 2 apresenta os resultados de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  obtidos com a temperatura de combustão de 1000°C. Observa-se que os resultados de  $N_{total}$  nas amostras 73326 e 9, sem catalisador, são estatisticamente semelhantes ao valor certificado e ao de nitrogênio Kjeldahl (FERREIRA *et al.* 2004), respectivamente, utilizando o teste-t pareado, com 95% de confiança. O resultado de  $N_{total}$  da amostra 73319, com catalisador, também foi estatisticamente semelhante ao valor certificado.

**Tabela 2 . Determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  na temperatura de combustão de 1000 °C**

Amostra	$N_{total}$ ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) Kjeldahl	$N_{total}$ ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )		$N_{total}$ ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) Certificado	$S_{total}$ ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )		$S_{total}$ ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) Certificado
		Sem cat.	Com cat.		Sem cat.	Com cat.	
73319	1846 ± 17 (3)	2301 ± 43	2089 ± 175	1870 ± 54	157 ± 37	132 ± 55	310
73321	626 ± 21 (4)	823 ± 51	968 ± 52	640 ± 40	154 ± 36	152 ± 63	120 ± 20
73326	400 ± 32 (8)	414 ± 45	619 ± 19	370 ± 43	159 ± 42	154 ± 66	120 ± 50
LECO	985 ± 30 (4)	1107 ± 24	1104 ± 49	970 ± 65	176 ± 21	776 ± 835	160 ± 10
7	647 ± 13 (5)	927 ± 26	1041 ± 18		nd	nd	
9	179 ± 10 (4)	131 ± 38	612 ± 80		nd	nd	

nd – não determinado. Com cat. – Com catalisador; Sem cat. – Sem catalisador. Entre parenteses o número de determinações.

Observa-se que, com exceção da amostra 73319, todos os outros resultados de  $S_{total}$  foram estatisticamente semelhantes aos valores certificados com e sem catalisador. As amostras 7 e 9 apresentaram maiores concentrações de  $S_{total}$  que o padrão de solo LECO (502-062), utilizado na calibração, e portanto, impossibilitando sua determinação.

A Tabela 3 apresenta os resultados de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  obtidos com a temperatura de combustão de 1200 °C. Somente a amostra 7 apresentou resultado de  $N_{total}$  semelhante àquele obtido pelo método Kjeldahl. Na determinação de  $S_{total}$ , somente o padrão LECO apresentou resultado semelhante ao valor certificado. Os altos teores de  $S_{total}$  observados na amostra 7 são concordantes com o difratograma de raios-X (OLIVEIRA 2004), que indicou a presença de gipso, mineral composto de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , além de quartzo, mica e feldspato.

**Tabela 3 - Determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  na temperatura de combustão de 1200°C**

Amostra	$N_{total}$ ( $\mu g g^{-1}$ )	$N_{total}$ ( $\mu g g^{-1}$ )		$N_{total}$ ( $\mu g g^{-1}$ )	$S_{total}$ ( $\mu g g^{-1}$ )		$S_{total}$ ( $\mu g g^{-1}$ )
	Kjeldahl	Sem cat.	Com cat.	Certificado	Sem cat.	Com cat.	Certificado
73319	1846± 17 (3)	1858± 123	1492± 175	1870± 54	33 ± 51	94 ± 16	310
73321	626+ 21 (4)	371+ 98	680+ 11	640+ 40	17 + 27	90 + 7	120+ 20
73326	400± 32 (8)	76± 3	518± 1	370± 43	34 ± 26	25± 11	120± 50
LECO	985± 30 (4)	691± 64	861± 21	970± 65	173± 23	149± 7	160± 10
7	647± 13 (5)	639± 62	812± 57		0,88 ± 0,02 <sup>a</sup>		nd
9	179± 10 (4)	113± 14	422± 43		808± 19		nd

nd – não determinado. Com cat. – Com catalisador; Sem cat. – Sem catalisador. <sup>a</sup> Valor em %.

Entre parênteses o número de determinações

A Tabela 4 apresenta os resultados de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  obtidos com a temperatura de 1350°C. Com exceção da amostra 73319, todos as outras amostras de referência mostraram resultados de  $N_{total}$  estatisticamente semelhantes ao valor certificado, tanto com e sem catalisador. No caso do padrão LECO, as semelhanças com o valor certificado ocorreram apenas sem catalisador. Também, para amostra 7, sem catalisador, o resultado foi semelhante àquele encontrado pelo método Kjeldahl. Isso mostra que esta temperatura tem a tendência de proporcionar melhores resultados para  $N_{total}$ . Para os valores de  $S_{total}$ , observa-se que, com exceção das amostras 73326 e 73319, sem catalisador, as outras amostras de referência apresentaram resultados semelhantes ao valor certificado.

Os valores de desvio-padrão relativo para a determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$ , sem catalisador, com a temperatura de 1350 °C variaram de 5 a 16% e 7 a 23%, respectivamente. Portanto, o método de Dumas apresenta uma

precisão menor do que aquela obtida pelo método micro-Kjeldahl/Indofenol para nitrogênio (RSD  $\leq$  8%) (PONTES *et al.* 2003).

**Tabela 4 . Determinação de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  na temperatura de combustão de 1350 °C**

Amostra	$N_{total}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Kjeldahl	$N_{total}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		$N_{total}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Certificado	$S_{total}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		$S_{total}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Certificado
		Sem cat.	Com cat.		Sem cat.	Com cat.	
73319	1846 $\pm$ 17 (3)	1545 $\pm$ 76	1603 $\pm$ 64	1870 $\pm$ 54	193 $\pm$ 29	423 $\pm$ 52	310
73321	626 $\pm$ 21 (4)	633 $\pm$ 88	612 $\pm$ 18	640 $\pm$ 40	127 $\pm$ 29	111 $\pm$ 16	120 $\pm$ 20
73326	400 $\pm$ 32 (8)	389 $\pm$ 61	329 $\pm$ 26	370 $\pm$ 43	50 $\pm$ 6	49 $\pm$ 3	120 $\pm$ 50
LECO	985 $\pm$ 30 (4)	928 $\pm$ 109	698 $\pm$ 82	970 $\pm$ 65	153 $\pm$ 18	150 $\pm$ 5	160 $\pm$ 10
7	647 $\pm$ 13 (5)	709 $\pm$ 38	859 $\pm$ 112		1,15 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	1,34 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	
9	179 $\pm$ 10 (4)	337 $\pm$ 17	135 $\pm$ 10		0,10 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	0,18 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	

nd – não determinado. Com cat. – Com catalisador; Sem cat. – Sem catalisador. <sup>a</sup> Valores em %. Entre parênteses o número de determinações

Para todas as temperaturas de combustão estudadas, observa-se que a amostra 73319 apresentou, estatisticamente, os piores resultados tanto para  $N_{total}$  quanto para  $S_{total}$ . Isso se deve ao fato da calibração do analisador ter sido realizada com o padrão LECO, que possui concentrações de  $N_{total}$  e  $S_{total}$  muito menores (cerca de 50%) que aquelas presentes na amostra.

## 5. CONCLUSÕES

Para a determinação de  $N_{total}$ , a melhor temperatura de combustão da amostra foi de 1350 °C, sem o uso de catalisador COM-CAT. Para a determinação de  $S_{total}$ , as temperaturas de combustão de 1000 e 1350 °C podem ser utilizadas. Também, nesse caso, foi verificado que o uso do catalisador não foi necessário. O método de Dumas é um método muito oneroso, consome muita amostra, devido à necessidade de várias replicatas (no mínimo 5), apresenta menor precisão que o método micro-Kjeldahl/Indofenol para determinação de  $N_{total}$ , e não é recomendado para amostras complexas tais como rochas reservatório. Portanto, o método micro-Kjeldahl/Indofenol é o mais adequado para determinação de  $N_{total}$ .

## BIBLIOGRAFIA

Ferreira, F. N. Determinação de nitrogênio total em amostras de rocha petrolífera pelo método Kjeldahl / Indofenol. Trabalho apresentado na XII Jornada de Iniciação Científica. CETEM, Rio de Janeiro. 7-8 julho, 2004.



- Jimenez R.R. and Ladha J.K. (1993) Automated elemental analysis: a rapid and reliable but expensive measurement of total carbon and nitrogen in plant and soil samples. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24 (15&16), 1897-1924.
- Keeney D.R. and Bremner J.M. Use of the Coleman model 29<sup>A</sup> analyser for total nitrogen analysis of soils. *Soil Science*. 1967. p.104, (5), 358-363.
- Kowalenko C.G. Assessment of LECO CNS – 2000 analyser for simultaneously measuring total carbon, nitrogen and sulphur in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2001. p.32 (13&14), 2065-2078.
- Lee D., Nguyen Vu, Littlefield S. Comparison of methods for determination of nitrogen levels in soil, plant and body tissues and water. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1996. p.27 (3&4), 783-793.
- Marcó, A., Rubio R., Compañó R., Casals I. Comparison of the Kjeldahl method and a combustion method for total nitrogen determination in animal feed. *Talanta*. 2002. p.57, 1019-1026.
- Matejovic I. Determination of carbon, hydrogen and nitrogen in soils by automated elemental analysis (dry combustion method). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1993. p.24 (17&18), 2213-2222.
- Oliveira, C. Boletim de análise: CETEM/SCT 036/04.
- Oxenham D.J., Catchpole V.R., Dolby G.R. A comparison of dry combustion and acid digestion for the determination of nitrogen in soil and plant material. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1983. p.14 (2), 153-160.
- Pérez D.V., de Alcântara, S., Arruda R.J. Meneghelli N. do A.C., Comparing two methods for soil carbon and nitrogen determination using selected Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2001. p.32 (1&2), 295-309.
- Pontes, F. V. M. Método do Indofenol para determinação de nitrogênio em amostras de solo. Trabalho apresentado na XII Jornada de Iniciação Científica. CETEM, Rio de Janeiro. 7-8 julho, 2004.
- Tabatabai M.A. and Bremner J.M. Comparison of some methods for determination of total sulphur in soils. *Soil Science Society of American Proceedings*. 1970. p.34, 417-420.
- Wang D., Snyder M.C., Bormann F.H. Potential errors in measuring nitrogen content of soils low in nitrogen. *Soil Science Society of American Journal*. 1993. p.57, 1533-1536.
- Watson M.E. and Galliher T.L. Comparison of Dumas and Kjeldahl methods with automatic analysers on agricultural samples under routine rapid analysis conditions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2001. p.32 (13&14), 2007-2019.
- Yeomans J.C. and Bremner J.M. Carbon and nitrogen analysis of soils by automated combustion techniques. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1991. p.22 (9&10), 843-850.