

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM PETRÓLEO

Lucimar Siqueira da Costa

Bolsista de Iniciação Científica, Bacharel em Química, UNIGRANRIO

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Química Analítica, D. Sc.

Lílian Irene Dias da Silva

Co-orientadora, Físico-Química, M. Sc.

Resumo

Na indústria do petróleo, o mercúrio danifica os trocadores criogênicos de calor; causa corrosão das ligas de alumínio presentes nas plantas para processamento de produtos e no transporte; envenena catalisadores, reduzindo o seu tempo de vida; contamina os efluentes dos processos químicos e de refino e aumenta o risco à saúde dos trabalhadores. Portanto, a determinação do analito é muito importante para avaliar os riscos da saúde dos trabalhadores, e melhorar as tecnologias para eliminação do mercúrio no petróleo e seus produtos. Neste trabalho, a determinação de mercúrio total em petróleo por digestão ácida e espectrometria de absorção atômica associada à técnica de geração de vapor frio foi otimizada através da pesagem da amostra em uma cápsula de gel (recuperações de 86 a 103%).

1. Introdução

O mercúrio é um elemento presente nos combustíveis fósseis, incluindo o gás natural, óleo cru, carvão, xistos e betumes. A queima desses combustíveis é a principal fonte antropogênica de mercúrio para a atmosfera e a principal contribuinte para o ciclo global do metilmercúrio na cadeia alimentar aquática (Porcella, 1994; Morel et al., 1998). No óleo cru, as concentrações de mercúrio variam de 0,01 ppb a 10 ppm, estando presente em diferentes formas químicas.

Os compostos de mercúrio causam efeitos negativos ao meio ambiente, equipamentos e catalisadores. Na indústria do petróleo, o mercúrio danifica os trocadores criogênicos de calor; causa corrosão das ligas de alumínio presentes nas plantas para processamento de produtos e no transporte; envenena catalisadores, reduzindo o seu tempo de vida; contamina os efluentes dos processos químicos e de refino e aumenta o risco à saúde dos trabalhadores (Wilhem & Bloom, 2000; Snell et al., 2000).

A determinação de mercúrio é muito importante para avaliar os riscos à saúde dos trabalhadores, e melhorar as tecnologias para eliminação do mercúrio no petróleo e seus produtos (Bouyssiére et al., 2002).

Diferentes protocolos para determinação do mercúrio em petróleo foram propostos na literatura. Têm sido utilizados métodos de extração úmida associados a diferentes técnicas de detecção, tais como espectrometria de absorção atômica (E AAS), de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP), de fluorescência atômica

e de massa-ICP (ICP-MS) (Liang et al., 2003). A E AAS associada à técnica de geração de vapor frio é simples, pouco onerosa e apresenta boa sensibilidade.

2. Objetivo

O trabalho teve como objetivo determinar mercúrio total em amostras de petróleo.

3. Parte Experimental

3.1. Instrumental

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica, Automatic Mercury Analyser HG – 3500 e gerador de vapor frio GA 900, no comprimento de onda de 253,7 nm, para a determinação do mercúrio pela técnica do vapor frio.

3.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água destilada e deionizada. Os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico foram fornecidos pela VETEC, específicos para a determinação de mercúrio ($Hg^0 < 0,0000005\%$). A solução-padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de mercúrio inorgânico ($Hg(NO_3)_2$) foi obtida da Merck. A solução-padrão de 100 ppm de mercúrio orgânico Conostan para análise de óleo, foi fornecida por ConocoPhillips Speciality Products, Inc. O óleo mineral Nujol foi fornecido por Schering-Plough. As cápsulas de gel 00 incolor de uso farmacêutico foram fornecidas por Spectrum.

A limpeza do material de vidro e das bombas de teflon foi realizada como se segue: retirou-se o resíduo de óleo das bombas com papel toalha e solução de álcool/acetona (1:1). O material de vidro foi lavado com uma solução de álcool/acetona (1:1). Em seguida, todo o material foi lavado com detergente neutro (Detertec, faixa neutra, da Vetec), água corrente, seguida de água deionizada e descontaminado com solução sulfocrômica. A seguir o material foi lavado em água corrente, água deionizada, e deixado em banho de HCl P.A. (1:1) por uma noite. Finalmente, o material foi lavado com água destilada e deionizada.

As soluções foram preparadas como descritas a seguir:

Solução-padrão intermediária de mercúrio inorgânico (20 mg L⁻¹): pipetou-se 1 mL da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de mercúrio, transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL, e completou-se com água.

Solução-padrão de trabalho de mercúrio inorgânico (0,1 mg L⁻¹): pipetou-se 0,25 mL da solução-padrão intermediária de mercúrio de 20 mg L⁻¹, adicionou-se 0,25 mL de HNO₃ concentrado, e diluiu-se a 50 mL com água. Esta solução foi preparada diariamente.

Solução de persulfato de potássio (K₂S₂O₈) (50 g L⁻¹): dissolveram-se 50 g de persulfato de potássio em água e diluiu-se a 1 L.

Solução de cloridrato de hidroxilamina (120 g L⁻¹): dissolveram-se 120 g de cloridrato de hidroxilamina em água e diluiu-se a 1 L.

Solução ácida de permanganato de potássio (KMnO_4) (50 g L^{-1}): dissolveram-se 12,5 g de permanganato de potássio em água, adicionaram-se 12,5 mL de H_2SO_4 concentrado e 6,25 mL de HNO_3 concentrado, e diluiu-se a 250 mL com água. Esta solução foi preparada diariamente.

Mistura ácida: colocou-se um balão volumétrico de 500 mL em banho de gelo. Adicionaram-se ao balão, 225 mL de ácido nítrico, e em pequenos volumes, 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Solução de cloreto estano (SnCl_2) (100 g L^{-1} em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$): dissolveram-se 100 g de cloreto estano em HCl e diluiu-se a 1 L com o ácido.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (5 mol L^{-1}): dissolveram-se 200 g de hidróxido de sódio em água e diluiu-se a 1 L com água. Esta solução foi utilizada no equipamento para captura de matéria orgânica.

Solução de permanganato de potássio (KMnO_4) (10 g L^{-1} em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$): dissolveram-se 10 g de KMnO_4 em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e diluiu-se com o ácido para 1 L. Esta solução foi utilizada para recolhimento do descarte do equipamento.

Solução-padrão intermediária de 1 ppm de Hg orgânico: Pesou-se cerca de 1 g de solução-padrão de 100 ppm de Hg orgânico, e diluiu-se em balão de 100 mL com óleo mineral ($d \text{ óleo mineral} = 0,84 \text{ g mL}^{-1}$).

3.3. Métodos

3.3.1. Método de digestão da amostra para determinação de Hg total

O método de determinação de mercúrio total em amostra de hidrocarboneto foi baseado no procedimento utilizado pelo CENPES/PETROBRAS. Devido à imprecisão na medida de pequena quantidade de amostra (0,02 a 0,5 g) na bomba de teflon com massa de aproximadamente 100 g, foi utilizada também uma cápsula de gel como recipiente de pesagem.

Pesou-se com precisão de 0,0001 g, cerca de 0,5 g de amostra, em cápsula de gel (ou em bomba de Teflon). A cápsula contendo a amostra foi introduzida na bomba de teflon. Foram adicionados 10 mL da mistura ácida, mais aproximadamente 0,01 g de lã de vidro. A mistura foi aquecida a 90°C , em banho de areia, por 1 hora. Após arrefecimento da bomba à temperatura ambiente, o digerido foi filtrado em papel de filtro de filtração média e um pouco de lã de vidro, transferindo-se o filtrado para um balão volumétrico de 100 mL. Foram adicionados 15 mL de solução ácida de KMnO_4 (até a cor púrpura persistir por aproximadamente 15 minutos). A solução foi deixada em repouso por 12 horas, e foram adicionados 8 mL de solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Em seguida, foram adicionados 6 mL de cloridrato de hidroxilamina para a redução do excesso de permanganato, que foi evidenciada pela perda de coloração da solução. A solução foi avolumada com água para 100 mL.

3.3.2. Construção da curva analítica

Foram transferidas alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 5,0 mL da solução intermediária de mercúrio inorgânico ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para balões volumétricos de 100 mL. Foram adicionados cuidadosamente 15 mL da solução ácida de

KMnO₄ a cada balão, e a solução foi deixada em repouso por aproximadamente 15 minutos. Foram adicionados 8 mL de K₂S₂O₈, seguido de 6 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina, para a redução do excesso de KMnO₄, que foi evidenciada pela perda de coloração da solução. A solução foi avolumada com água para 100 mL.

3.3.3. Método de adição e recuperação do analito

No método de adição e recuperação do analito foi utilizada solução-padrão de 1 ppm de Hg orgânico diluído em óleo mineral. Foram medidas massas de 0,02 a 0,1 g dessa solução-padrão em cápsulas de gel (ou em bombas de Teflon). Em cada cápsula foi adicionado aproximadamente 0,5 g de petróleo. Foram seguidos os procedimentos 3.3.1 e 3.3.2.

3.3.4. Determinação de Hg por espectrometria de absorção atômica associada à técnica de vapor frio

Foi colocada uma alíquota de 1 mL de cada solução-padrão de Hg no frasco de reação do gerador de vapor frio, para a obtenção de uma curva de calibração de 0,5 a 5,0 ng de Hg. Para a solução-amostra, foram utilizadas alíquotas de 1 a 5 mL. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução de SnCl₂, para redução do mercúrio a Hg⁰. Foram medidas as alturas dos picos. A curva de calibração foi construída em mm versus ng.

A concentração de mercúrio na amostra foi calculada usando-se a Equação 1:

$$\text{Hg total (ng g}^{-1}\text{)} = \frac{A \times B}{C \times D} \quad (1)$$

Onde: A = quantidade de mercúrio, determinado na curva de calibração, em ng; B = volume do balão volumétrico, em mL; C = alíquota da amostra em mL e D = massa da amostra, em g.

4. Resultados e discussão

4.1. Características analíticas

O coeficiente de correlação foi maior que 0,999, indicando excelente linearidade para a faixa de trabalho estudada (0,5 a 5 ng).

O limite de detecção (LOD), determinado pela Equação 2, onde s_{Bl} é o desvio-padrão de 10 determinações do branco e S é a sensibilidade, dada pela inclinação da curva analítica, foi de 0,28 ng. Considerando-se que 0,8 mL é o volume máximo de amostra contida na cápsula, o LOD foi de 0,35 ng mL⁻¹.

$$LOD = 3 \frac{s_{Bl}}{S} \quad (2)$$

4.2. Exatidão

A exatidão do método foi verificada pela análise das amostras de petróleo e de óleo mineral enriquecidas com massas conhecidas de Hg orgânico. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos quando as amostras enriquecidas com o analito foram pesadas em bombas de Teflon ou em cápsulas de gel. As recuperações obtidas com a pesagem em bombas de Teflon apresentaram recuperações entre 69 e 83%, enquanto que aquelas obtidas com a pesagem em cápsulas de gel apresentaram recuperações entre 86 e 103%, evidenciando a melhoria na exatidão do método, proporcionada pela pesagem em cápsulas de gel.

Tabela 1. Determinação de Hg total em petróleo e óleo mineral enriquecidos com Hg orgânico

Amostra	Hg adicionado (ng)	Hg encontrado (ng)	Recuperação (%)
petróleo 1*	31	26	83
	59	40	69
	54	43	80
petróleo 2**	29	26	89
	47	47	100
	83	85	103
	134	115	86
	131	126	96
óleo mineral	27	26	96
	76	74	97
	85	82	96
	105	102	98
	123	123	100

* Amostras pesadas nas bombas de Teflon

** Amostras pesadas em cápsulas de gel

5. Conclusões

A utilização de cápsulas de gel para pesagem da amostra melhorou a exatidão do método (recuperações entre 86 e 103%). O método também apresentou um limite de detecção satisfatório (0,35 ng mL⁻¹).

6. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade e aos químicos Nelma Nogueira Domingues, Elizabeth Costa de Paiva e Fernanda Veronesi Marinho Pontes pelo apoio analítico.

7. Referências Bibliográficas

BOYSSIERE, B.; BACO, F.; SAVARY, L.; LOBIŃSKI, R. Speciation analysis for mercury in gas condensates by capillary gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **J. Chromatog. A.** v. 976, p.431-439, 2002.

LIANG, L.; HORVAT, M.; FAJON, V.; PROSENC, N.; LI, H.; PANG, P. Comparison of improved combustion/trap technique to wet extraction methods for determination of mercury in crude oil and related products by atomic fluorescence. **Energy & Fuels.** v.17, p.1175-1179, 2003.

MOREL, F.; KRAEPIEL, A.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury, **Annu. Rev. Ecol. Syst.** v.29, p.543, 1998.

POCELLA, D. **Mercury in the environment, biogeochemistry in mercury pollution, integration and synthesis**, Watras, C. and J. Huckabee, eds., Boca Raton, FL. Lewis Publishers, 1994.

SNELL, J.P.; STEWART, II.; STURGEON, R.; FRECH, W. Species specific isotope dilution calibration for determination of mercury species by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma- or furnace atomization plasma ionization-mass spectrometry. **JAAS.** v. 15, p.1540-1545, 2000.

WILHELM, S. M.; BLOOM, N. Mercury in petroleum. **Fuel Processing Technol.** v.63, p.1-27, 2000.