

Determinação de Hg total em petróleo utilizando digestão com alta pressão e temperatura e quantificação por ICP-MS

Evelyn da Motta Frères de Souza

Bolsista de Iniciação Científica, Química com atribuições tecnológicas, UFRJ

Fernanda Veronesi M. Pontes

Orientadora, Química, M. Sc.

Marcelo Dominguez de Almeida

Co-orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico para determinação de Hg total em petróleo, utilizando digestão com alta pressão e temperatura e quantificação por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O procedimento de digestão consistiu na abertura da amostra com ácido nítrico suprapur sob alta pressão e temperatura (128 bar, 280°C) por 120 min, utilizando um sistema fechado (HPA-S). Foi obtida uma recuperação satisfatória (129%) quando 1,00 ppm de Hg orgânico foi adicionado a uma amostra de petróleo. O procedimento proposto apresenta vantagens quando comparado com outros métodos da literatura: utiliza menor massa de amostra, menos reagente, é mais rápido e o produto da digestão é uma matriz límpida garantindo toda a oxidação da amostra. Além disso, a utilização da técnica do ICP-MS permite a quantificação de concentrações na faixa de ppt.

1. Introdução

O mercúrio é um elemento presente nos combustíveis fósseis, incluindo o gás natural, óleo cru, carvão, xistos e betumes (Bloom *et. al.*, 2000). 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. No óleo cru, as concentrações de mercúrio variam de 0,01 ppb a 10 ppm, estando presente em diferentes formas químicas. No gás natural e no gás condensado a concentração de Hg total varia de 1- 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Azman *et al.*, 1998).

A presença de mercúrio em óleo e gás tem um impacto negativo direto na indústria petroquímica. Mercúrio presente nos sistemas de processamento pode causar degradação dos equipamentos, envenenamento dos catalisadores e geração de resíduos tóxicos com consequente aumento do risco à saúde e segurança dos trabalhadores (Wilhelm & Bloom, 1999).

Na literatura, existem poucos trabalhos publicados sobre a determinação de Hg total (HgT) nos derivados de petróleo (Bloom, 2000). Devido à natureza volátil do mercúrio e à matriz complexa dos produtos de petróleo, os procedimentos tradicionais de digestão ácida a quente são complicados e podem levar a uma grande perda do analito durante a preparação. Além disso, existe também a dificuldade de transformar matrizes orgânicas em soluções aquosas para determinação deste metal (Liang *et al.*, 2000). Sendo assim, alguns cuidados devem ser tomados durante a digestão e posterior determinação do mercúrio.

Nos métodos tradicionais de digestão de amostras de petróleo e derivados para determinação de Hg foram utilizados sistemas abertos, como por exemplo: frascos de borossilicato com dedo frio (Neto *et al.*, 2005) ou sistemas fechados (bombas de teflon) com aquecimento em bloco digestor ou microondas (Bloom, 2000). Os sistemas abertos são mais susceptíveis à contaminação e perda de analito comparada à decomposição em sistemas fechados (Ostermann *et al.*, 2003). Na digestão de amostras de petróleo e derivados, foram utilizados diversos reagentes, tais como: ácido nítrico concentrado, água régia ou cloreto de bromo (BrCl).

Sistemas para decomposição em altas pressões e temperaturas (HPA, do inglês “*High pressure asher*”) estão sendo utilizados com êxito para o preparo de amostras orgânicas e posterior quantificação de metais (Ostermann *et al.*, 2003). Este sistema apresenta como vantagens, alta eficiência de decomposição, podendo ser aquecido até 320 °C, e atingir pressões superiores a 100 bar, menor consumo de ácidos e aplicação de um único ácido (Ostermann *et al.*, 2003). Na literatura não foi encontrada a utilização deste sistema para determinação de HgT em petróleo.

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para quantificação de metais provenientes da digestão ou extração, tais como: espectrometria de absorção atômica (EAA), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Liang *et al.*, 2003).

O ICP-MS é uma técnica atrativa por apresentar capacidade multielementar e baixos limites de detecção. Em soluções aquosas, os limites de detecção do ICP-MS para a maioria dos elementos encontram-se na faixa de ppt.

2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar um método de digestão para amostras de petróleo, utilizando o sistema HPA-S e posterior quantificação de HgT pela técnica de ICP-MS. O resultado foi comparado com aquele obtido pelo método de digestão com dedo frio.

3. Materiais e Métodos

3.1 Equipamentos

A digestão da amostra foi realizada utilizando um sistema de decomposição de alta pressão e temperatura modelo HPA-S da Anton Paar (Graz, Áustria). No método comparativo foi utilizado um bloco digestor TE-008/25 com capacidade para 8 amostras, fornecido pela Tecnal (Piracicaba, SP). As leituras das amostras foram feitas utilizando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado da Agilent (Waldbronn, Alemanha) modelo 7500ce com sistema de reação octapolo e amostrador automático CETAC (EUA) modelo ASX-520. As condições otimizadas do ICP-MS são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS

Potência (W)	1600
Vazão do gás carreador L min ⁻¹	0,8
Vazão do gás de make-up L min ⁻¹	0,1
Tipo de Nebulizador	Micromist
Câmara de Spray	Scott
Velocidade da bomba de nebulização (rps)	0,1
Tempo de amostragem (s)	0,2
Tempo de integração (s)	0,1
Tempo de leitura (s)	0,3
Padrão interno	²⁰⁹ Bi

3.2 Reagentes, Padrões e Amostra

Todas as soluções analíticas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q Gradiente acoplado a um sistema Elix (Millipore). Toda a vidraria e os frascos de polietileno foram deixados em banho de HNO₃ 12% (v/v) por 24 h e enxaguados completamente com água destilada e finalmente com água ultrapura. Para as digestões das amostras e preparação das curvas de calibração, foram utilizados ácido nítrico Suprapur (Fluka) e ácido clorídrico P.A. isento de mercúrio (VETEC). A solução-padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de mercúrio inorgânico (Hg(NO₃)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. Foi utilizada como padrão interno de Bi uma solução multielementar (Li, Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu e Bi) de 100 mg L⁻¹ fornecida pela VETEC. Foi utilizada uma amostra de petróleo *in natura*.

3.3. Métodos de Digestão

3.3.1 Método de digestão das amostras

3.3.1.1. Método proposto: cerca de 0,25 g de amostra foi transferido para um tubo de quartzo de 50 mL. Foi adicionada uma alíquota da solução multielementar (padrão interno) de modo a se obter uma concentração final de 20 µg L⁻¹ de Bi. Os tubos foram vedados com uma tampa de quartzo e fita de teflon. As amostras foram digeridas com 2 mL de ácido nítrico suprapur no HPA-S, utilizando um programa da Anton Paar específico para óleo cru para quantificação de Ni e V utilizando ICP-OES. A temperatura e o tempo de digestão foram 280°C e 120 min. A rampa de aquecimento está representada no Gráfico 1. Todo o processo de decomposição foi realizado sob pressão de 128 ± 8 bar. As amostras foram avolumadas com água para um volume final de 40,00 mL. Foram analisadas duplicatas do óleo não fortificado, quadruplicatas do óleo fortificado e um branco.

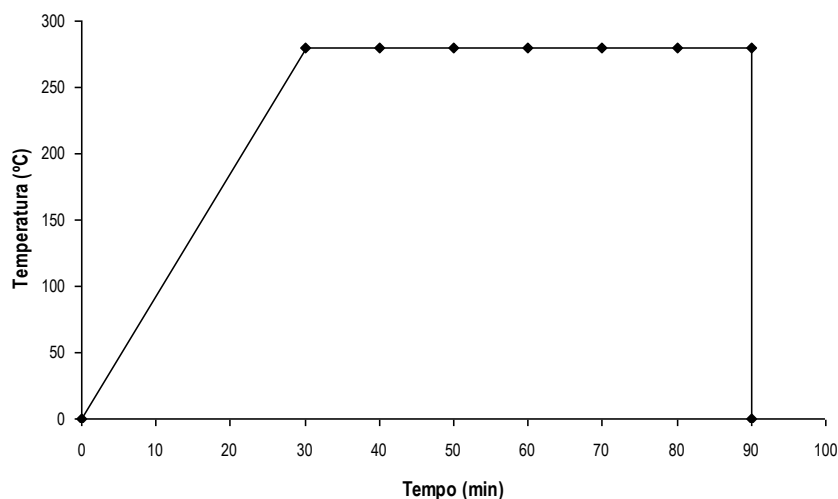


Gráfico 1 – Programa de temperatura

3.3.1.2. Método comparativo: foi medida uma massa de 0,65 g de amostra em cápsula de gel. A cápsula contendo a amostra foi fechada e introduzida no tubo de digestão. Foram adicionados 10 mL de água-régia, 3-4 pérolas de vidro, e em seguida colocou-se o dedo-frio contendo gelo sobre o tubo de digestão. O tubo contendo a amostra foi aquecido no bloco digestor a 140 °C por 2 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a solução foi avolumada a 70,00 mL com água Milli-Q, após lavagem da superfície do dedo-frio e das paredes do tubo. O tubo foi agitado no agitador vortex por 30 s. Uma alíquota de 20 mL da solução foi filtrada sobre lã de vidro para determinação do Hg total.

3.4. Método de adição e recuperação do analito

A adição de analito à amostra foi realizada como se segue: foi preparada uma solução-padrão de 10 µg g⁻¹ de Hg orgânico diluído em óleo mineral. Em seguida, foi medida uma massa de 0,125 g desta solução e adicionado 24,875 g de petróleo, totalizando uma massa final de 25,00 g. A concentração final estimada de Hg orgânico adicionado foi de 1,000 µg g⁻¹. Desta solução foram medidos 0,25 g para análise pelo método proposto (item 3.3.1.1) e 0,65 g pelo método comparativo (item 3.3.1.2).

3.5 Determinação de Hg por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

As soluções provenientes das etapas de digestão foram analisadas diretamente no ICP-MS. Foi medido o isótopo ²⁰²Hg. As curvas analíticas foram preparadas a partir de uma solução de 20 µg L⁻¹ de Hg diluída em ácido nítrico 5 % v/v ou em água régia 7% v/v nos métodos proposto e comparativo, respectivamente. Em cada solução-padrão da curva analítica pelo método proposto foi adicionada uma alíquota de solução multielementar (concentração final de 20 µg L⁻¹ de Bi).

4. Resultados e Discussão

O coeficiente de correlação da curva analítica foi maior que 0,9999, indicando excelente linearidade para a faixa de trabalho estudada (1 - 20 µg L⁻¹). O limite de detecção (LOD), determinado foi de 0,02 µg L⁻¹ e o

limite de quantificação foi de 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os desvios-padrão relativos (RSD) foram inferiores a 5% (n=3). A utilização do sistema fechado, com alta pressão e temperatura, resultou em uma digestão eficiente, já que em temperaturas maiores que 250°C o potencial de oxidação do ácido nítrico é alto o suficiente para uma rápida e efetiva oxidação de compostos orgânicos. A obtenção de uma solução límpida evita a etapa de filtração, necessária no método comparativo. Também, neste sistema a pressão interna do frasco de decomposição é sempre menor do que a pressão externa da câmara onde o frasco é posicionado, evitando assim, projeção da amostra. Os resultados obtidos de Hg total em ambos os métodos foram estatisticamente semelhantes quando aplicado um teste *t* para um nível de confiança de 95%. Além disso, a recuperação ($129 \pm 1\%$) obtida no método de adição e recuperação foi satisfatória (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração de Hg total obtida pelos métodos proposto e comparativo.

5. Conclusão

Amostra	Método Proposto			Método Comparativo		
	Hg total ng g^{-1}	Conc. Adicionada $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %	Hg total ng g^{-1}	Conc. Adicionada $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %
P1	40 ± 2	1,00	129 ± 1	33 ± 5	1,00	98 ± 2

O método proposto apresenta muitas vantagens quando comparado com o método de digestão utilizando dedo frio: utiliza menor massa de amostra, menos reagente, é menos laborioso e mais rápido. Além disso, permite uma decomposição muito eficiente, capaz de transformar a matriz orgânica de óleo em solução aquosa límpida para determinação do metal. Os limites de detecção e quantificação são adequados para a quantificação de traços deste metal em petróleo.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica e aos pesquisadores DSc. Maria Inês C. Monteiro, DSc. Manuel Castro Carneiro e Msc. Lílian Irene Dias da Silva.

7. Referências Bibliográficas

BLOOM, N.S. Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.366, p.438-443, 2000.

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.

LIANG, L., LAZOFF, S., HORVAT, M., SWAIN, E. Determination of mercury in crude oil by in-situ thermal decomposition using a simple lab built system. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.367, p.8-11, 2000.

NETO, A. A., MONTEIRO, M. I. C., CARNEIRO, M. C., DA SILVA, L. I. D., PONTES, F. V. M. Determinação de mercúrio total, dissolvido e em suspensão em petróleo. Relatório Técnico do Projeto “Determinação de mercúrio total e suas espécies em petróleo e em frações de petróleo”. CENPES/PETROBRAS- RI2005-031-00.

OSTERMANN, M., KETTISCH, P., BECKER, D. Measurements of sulfur in oil using a pressurized wet digestion technique in open vessels and isotope dilution mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.377, p.779-783, 2003.

SHAWAWI, A., EBDON, L., FOULKES, M., STOCKWELL, P., CORNS, W. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry. **The Analyst**, v. 124,p.185-189, 1999.

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