

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

Evelyn M. Frères de Souza^{1*} (IC), Fernanda M. Veronesi Pontes¹ (PQ), Maria Inês C. Monteiro¹ (PQ), Manuel C. Carneiro¹ (PQ), Lílian Irene D. da Silva¹ (PQ), Arnaldo Alcover Neto¹ (PQ).

*efreres@ufrj.br

¹ Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, CEP 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: Petróleo, Hg Total, ICP-MS.

Introdução

O mercúrio é um elemento presente nos combustíveis fósseis, incluindo o gás natural, óleo cru, carvão, xistos e betumes¹. Quando presente em óleo e gás, esse elemento tem um impacto negativo direto na indústria petroquímica.

A presença de mercúrio nos sistemas de processamento causa degradação dos equipamentos e geração de resíduos tóxicos².

Na literatura, existem poucos trabalhos publicados sobre a determinação de Hg total nos derivados de petróleo¹. Sistemas para decomposição em altas pressões e temperaturas (HPA, do inglês "High pressure asher") estão sendo utilizados com êxito para determinação de metais³ em amostras orgânicas por diferentes técnicas analíticas. A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é muito atrativa porque apresenta capacidade multielementar e baixos limites de detecção.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método analítico para determinação de Hg total em óleo utilizando o sistema HPA-S da Anton Paar (Graz, Áustria) e quantificação por ICP-MS.

Resultados e Discussão

Cerca de 0,25 g de amostra foi transferida para um tubo de quartzo de 50 mL. Foi adicionada uma concentração de 20 µg L⁻¹ de Bi como padrão interno. A amostra foi digerida com 2 mL de ácido nítrico suprapur utilizando um programa da Anton Paar: temperatura de 280°C, pressão de 128 ± 8 bar e tempo de digestão de 120 min. Ao término da digestão a amostra foi diluída com água até um volume de 40 mL. Mercúrio foi determinado por ICP-MS. O isótopo utilizado foi o de massa 202. As condições de operação do ICP-MS estão descritas na Tabela 1.

O método proposto foi avaliado pelo teste de adição e recuperação (Tabela 2). O limite de detecção foi de 0,02 µg L⁻¹. O limite de quantificação determinado experimentalmente (RSD ≤ 5%) foi de 0,16 µg L⁻¹. Os desvios-padrão relativos (RSD) foram inferiores a 5% para n=3.

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
Rotação da bomba peristáltica (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

Tabela 2. Recuperação de Hg em amostra de petróleo obtida pelo teste de adição e recuperação

Amostra	Conc. Total ng g ⁻¹	Conc. Adicionada µg g ⁻¹	Recuperação %
P1	40 ± 2	1,00	129 ± 1

Conclusões

O método proposto apresenta muitas vantagens: utiliza pouca massa de amostra, pequeno volume de reagente, é pouco laborioso, rápido e apresenta adequados limites de detecção (0,02 µg L⁻¹) e quantificação (0,16 µg L⁻¹). Além disso, permite uma decomposição muito eficiente, capaz de transformar a matriz orgânica de óleo em solução aquosa límpida para determinação do analito.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, à toda equipe da COAM, ao CETEM e ao CNPq.

¹ BLOOM, N.S. Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v.366, p.438-443, 2000.

² WILHELM, S.M., BLOOM, N. Mercury in petroleum. *Fuel Processing Technology*, v. 63, p.1-27, 2000.

³ 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.