

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do efeito do teor de óleo e salinidade na determinação do mercúrio inorgânico e metilmercúrio em água relacionada com a produção de petróleo e gás

AUTORES:

Sarzamin Khan¹, Rodrigo A. Gonçalves¹, Maria Luiza B. Tristão², Roberta M. T. de Mattos², Ricardo Q. Aucelio¹

INSTITUIÇÃO:

¹LEEA, Departamento de Química, PUC-Rio, ²Gerência de Química, CENPES/Petrobras

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

Avaliação do efeito do teor de óleo e salinidade na determinação do mercúrio inorgânico e metilmercúrio em água relacionada com a produção de petróleo e gás

Abstract

Mercury is a dangerous contaminant in oil and gas. In this work, the interference of different levels of crude oil and salt in the determination of inorganic mercury and methylmercury has been studied to develop a method for the determination using atomic absorption spectrometer with multipath cell (Multipass-ASS). The results for determination of inorganic mercury in solutions containing with 4% salt content (NaCl in solution) indicated a small interference. Studies using water samples containing crude oil (dispersed in the aqueous sample) indicated that there was a decreasing in absorbance (area of the absorbance temporal profile) when crude oil content is 20 mg L⁻¹, remaining almost constant in samples containing up to 100 mg L⁻¹ of oil. The determination of methylmercury was made using photochemical vapor generation followed by determination using Multipass-ASS. The results showed a signal reduction of about 12% to the solutions containing 5 to 60 mg L⁻¹ of dispersed crude oil. The presence of salinity up to 10 %, caused slight decrease in analytical signal.

Introdução

O mercúrio é um contaminante perigoso do meio ambiente e que esta predominantemente na forma de mercúrio elementar (Hg^0) mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) e também em formas metalorgânicas, mais predominantemente como metilmercúrio (CH_3Hg^+). Todas estas espécies podem potencialmente estar presentes nos efluentes da indústria do petróleo, podendo vir a contaminar o meio ambiente durante a prospecção e processamento. Tanto o Hg^0 quanto o Hg^{2+} podem ser transformado no meio ambiente por meio de processos bioquímicos que resultam no extremamente tóxico CH_3Hg^+ , que pode danificar o sistema nervoso central do seres vivos de forma irreversível. Assim, os níveis tanto de mercúrio total quanto de CH_3Hg^+ devem ser determinados para a avaliação do impacto toxicológico e ambiental dos resíduos da indústria do petróleo. Atualmente, para determinação especiada de mercúrio são usadas as técnicas hifenadas que utilizam acoplamento de uma técnica de separação como a cromatografia líquida (HPLC) ou gasosa (CG) com uma técnica espectrométrica de determinação, mais comumente a de absorção atômica (técnicas de vapor frio) e a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [1].

A utilização de CG, em muitos casos precisa de uma etapa de derivatização química para que todas as espécies se tornem voláteis, sendo os agentes mais utilizados são tetraetilborato de sódio e o tetrafenilborato de sódio. HPLC acoplada ao ICP-MS evita a etapa de derivatização, porém esta abordagem requer um maior custo de operação além de se ser mais sensível a vários tipos de interferências de matriz [2]. Com relação às técnicas de vapor frio, baixa concentração de agente redutor $NaBH_4$ tem sido usada para propiciar a determinação seletiva de mercúrio inorgânico, enquanto maiores concentrações são requeridas para determinação de ambos o mercúrio inorgânico e o metilmercúrio, o que pode afetar a precisão na determinação e sensibilidade para algumas dessas espécies analíticas, principalmente em matrizes mais complexas. Em especial, existe a instabilidade do $NaBH_4$ e que no caso de amostras que apresentem impurezas orgânicas aromáticas, a ação de radicais diminui a eficiência da geração de vapor de mercúrio. A literatura indica a combinação de ácidos fortes, oxidantes e temperaturas elevadas para tentar superar tais problemas [3]. Porém, vale salientar que a introdução de ácidos e de outros reagentes quase certamente vão introduzir impurezas de mercúrio nas amostras.

A água associada à produção de petróleo contém compostos orgânicos mais polares solúveis, por exemplo, ácidos orgânicos que possuem cadeias de carbono pequenas e médias. Destes, o ácido fórmico e o ácido propiônico são os mais comuns [4]. Por outro lado, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alguns alquilfenóis mais pesados estão presentes na fração de óleo disperso na água de produção [5]. Já a carga salina da água da produção é resultado do cloreto de sódio e sulfato de sódio (em menor escala de cálcio, magnésio e potássio) presentes. Na água de produção, a concentração de íons sulfato é menor do que a tipicamente encontrada na água do mar. Vale salientar que em alguns casos, a água do mar pode ser utilizada para aumentar a recuperação de óleo, assim a concentração de sulfato pode vir a ser também elevada na água de produção [6]. Toda essa complexidade na matriz de água de produção pode vir a causar interferências na determinação de mercúrio. A geração de vapor fotoquímico é uma alternativa interessante para contornar tais interferências, pois é muito eficiente, é pouco influenciada pela composição de matriz da amostra, e se evita a introdução de reagentes para redução de mercúrio que certamente estão contaminados com mercúrio em algum nível.

Metodologia

Reagentes e soluções

As soluções estoque (1000 mg L^{-1}) de Hg^{2+} (como $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e HgCH_3) foram da Merck, Alemanha. As soluções analíticas de mercúrio foram preparadas a partir de diluição das soluções estoque. A solução de SnCl_2 20% m/v foi preparada com 20,0 g de SnCl_2 (VETEC, Brasil) dissolvido em 80 mL de ácido clorídrico concentrado (Vetec), deixando-se entrar em ebulição até atingir um volume próximo a 50 mL de solução. Após resfriamento, o volume final (100,00 mL) foi completado com água ultrapurificada. Esta solução foi preparada no próprio dia das determinações.

Equipamentos

As determinações de mercúrio foram realizadas em um espectrômetro da LUMEX (Rússia) modelo RA-915M, que é um espectrômetro de absorção atômica com uma célula multipasso, com os acessórios para a análise de amostras líquidas. Todas as determinações de mercúrio foram baseadas na área dos perfis temporais de absorvância. Utilizou-se um reator fotoquímico feito no laboratório e que consiste de uma câmara cilíndrica com seis lâmpadas UV de 6 W. A amostra era colocada em um carrossel de modo a se fazer girar os tubos de quartzo, contendo as soluções, expondo-as diretamente na frente das lâmpadas.

Procedimentos

As medições de mercúrio total e de metilmercúrio foram feitas usando 10 mL de amostras adicionadas ao borbulhador e com redução com SnCl_2 (20%). Para derivatização fotoquímica 10 mL de solução padrão de metilmercúrio foi exposto à radiação UV em tubos de quartzo bem fechados com tampa de vidro recoberto com Teflon, para se evita perdas de vapor de mercúrio

Resultados e Discussão

Estudo de interferências e avaliação da resposta analítica do mercúrio inorgânico

A água de produção pode apresentar composição variada, com diversos teores de sal, que dependem das características e profundidade do poço de óleo. A carga salina pode afetar a determinação de mercúrio, afetando a cinética de redução para mercúrio inorgânico. O primeiro estudo foi a avaliação do efeito causado pela presença de NaCl na matriz da amostra aquosa. Os perfis temporais de absorvância obtidos de soluções aquosas padrões na ausência e na presença de NaCl (com valores que variaram de 2 a 10%, em massa) foram testadas. Os resultados indicaram perfis de

mercúrio com intensidades decrescentes na medida em que se aumentou a quantidade de NaCl (Figura 1). A presença de teores de 4, 6, 8 e 10% de NaCl produziram diminuições de sinal respectivamente de 9,3; 9,5; 14,9 e 15,9%. Assim, os resultados mostraram que a carga salina impõe interferência na determinação de mercúrio.

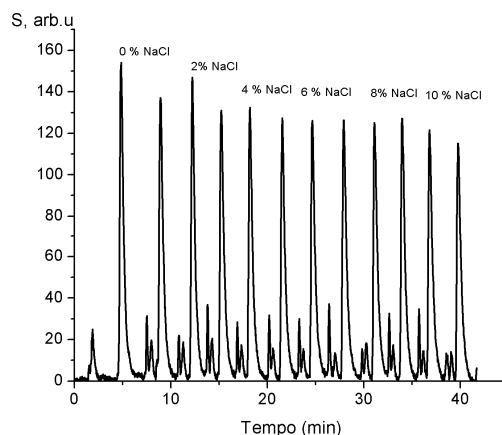


Figura 1. Perfil dos picos (30 ng L^{-1}) de mercúrio na ausência e na presença de NaCl (de 2 a 10%).

Para avaliar o efeito da carga de óleo dispersa na amostra aquosa na determinação de mercúrio, diferentes quantidades de óleo bruto foram adicionadas à água deionizada contendo 30 ng L^{-1} de mercúrio (inorgânico). Ao se comparar os perfis temporais obtidos da solução aquosa padrão de mercúrio (sem óleo disperso) com aquelas contendo diferentes teores de óleo, verificou-se diferença significativa na altura dos perfis (Figura 2). Pode observar que nas amostras contendo de 20 a 100 mg L^{-1} de óleo bruto, a altura do pico do analito e a área integrada foram severamente reduzidos. A presença de 20 mg L^{-1} de óleo provocou uma redução brusca de sinal. Com o maior aumento da carga de óleo (até 100 mg L^{-1}) observou-se uma redução adicional de sinal, porém menos significativa.

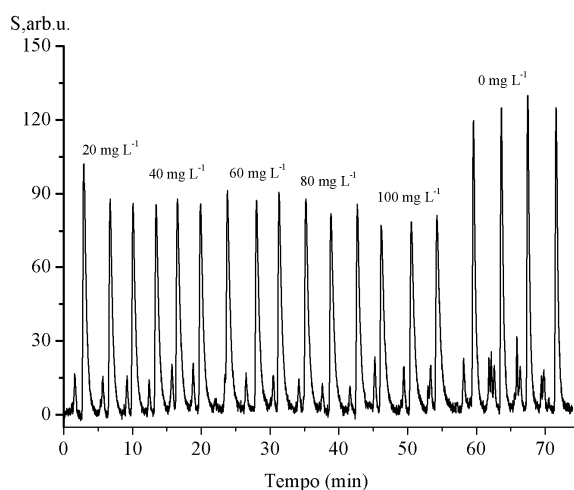


Figura 2. Efeito de diferentes teores de óleo (0 a 100 mg L^{-1}) no sinal de mercúrio (30 ng L^{-1}).

Otimização das condições e estudos de interferência na determinação de metilmercúrio

Como alternativa a geração tradicional de vapor de mercúrio, afetada pela matriz da amostra como visto acima, a geração de vapor fotoquímico com radiação UV, seguida da determinação

utilizando o espectrômetro de absorção atômica com célula multipasso foi utilizada para determinar o metilmercúrio (indiretamente). Efeito dos diferentes fatores como tempo de exposição à radiação UV, o teor de carga salina e de óleo disperso na amostra foram estudados a fim de otimizar procedimentos de geração fotoquímica.

Tempo de irradiação

O tempo de exposição à radiação UV é um fator muito importante na eficiência do processo de conversão do metilmercúrio em mercúrio inorgânico já que no processo fotoquímico, ajuda a quebrar as ligações C-Hg. Os testes foram feitos para se obter um tempo de exposição ao UV que garantisse a maior eficiência para o processo e robustez da resposta analítica. Para tal, volumes de 10 mL de soluções aquosas de metilmercúrio (20 ng L^{-1}) foram colocados em tubos de quartzo com tampa de vidro bem fechada com fita Teflon (para evitar as perdas de vapor de mercúrio na sua forma reduzida). Os resultados mostraram que a eficiência de produção de mercúrio a partir de metilmercúrio pelo processo fotoquímico é dependente do tempo de exposição à radiação UV (Figura 3) e que os melhores resultados foram obtidos a partir de 15 min de irradiação no reator fotoquímico usado. O tempo de 20 min foi escolhido para todos os experimentos

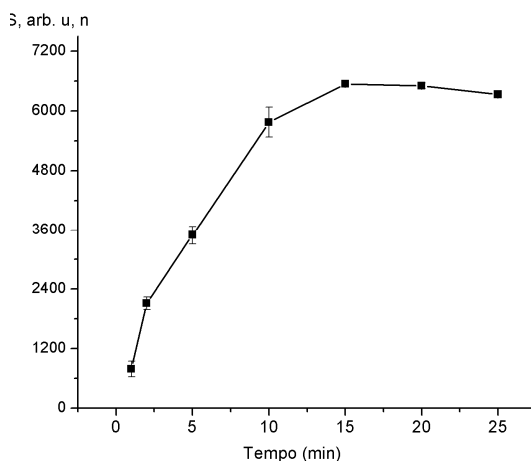


Figura 3. Influencia do tempo de exposição à radiação UV na conversão de metilmercúrio (20 ng L^{-1}) em mercúrio inorgânico.

Efeito de salinidade na determinação de metilmercúrio

Para os estudos do efeito da presença de NaCl no meio aquoso na geração do mercúrio inorgânico a partir de metilmercúrio, um volume de 10 mL de solução padrão de metilmercúrio (30 ng L^{-1}) foi colocado em tubos do quartzo e exposto ao UV antes de se proceder a redução com SnCl_2 . Na Figura 4 se tem os sinais analíticos do mercúrio medidos em soluções aquosas de metilmercúrio preparadas com diferentes teores de NaCl (de 0 a 10% m/m), onde todos os valores foram descontados dos respectivos brancos de forma a corrigir a contribuição da contaminação de mercúrio do NaCl utilizado.

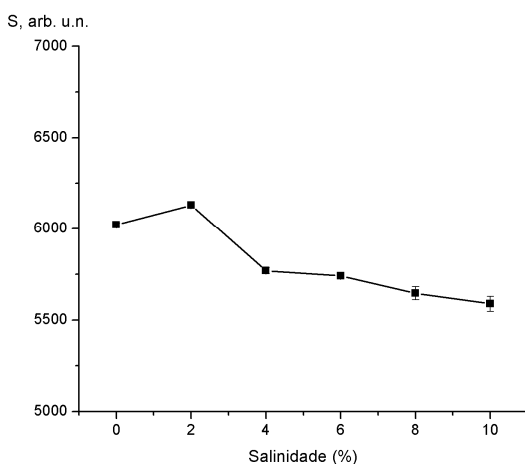


Figura 4. Efeito do teor salino no sinal do mercúrio produzido a partir de metilmercúrio (30 ng L^{-1}).

Os resultados mostraram que em sistemas salinos com teor de 2%, o sinal do mercúrio sofre um pequeno aumento, caracterizando um efeito de aumento da eficiência da quebra da ligação C-Hg, fato este já reportado na literatura [7]. Para os tores maiores de sal, houve uma diminuição de sinal medido (em torno de 10% quando se compara o resultado medido da solução de teor 2% de NaCl com o obtido com a solução de teor 4%). A partir daí, o aumento de teor salino provoca uma diminuição sistemática, porém muito sutil.

Efeito do teor de óleo disperso

Para avaliar o efeito de presença do de óleo disperso em água na eficiência de formação de mercúrio inorgânico a partir de metilmercúrio, diferentes quantidades de óleo cru foram misturados às soluções que continham 30 ng L^{-1} de metilmercúrio. As medições de mercúrio, a partir de 10 mL de soluções dessas amostras foi feita com a redução com SnCl_2 . O perfil de sinal de mercúrio (Figura 5 mostra comportamento do sinal proveniente do metilmercúrio na ausência e na presença de 50 mg de óleo disperso, verificando-se diferença significativa.

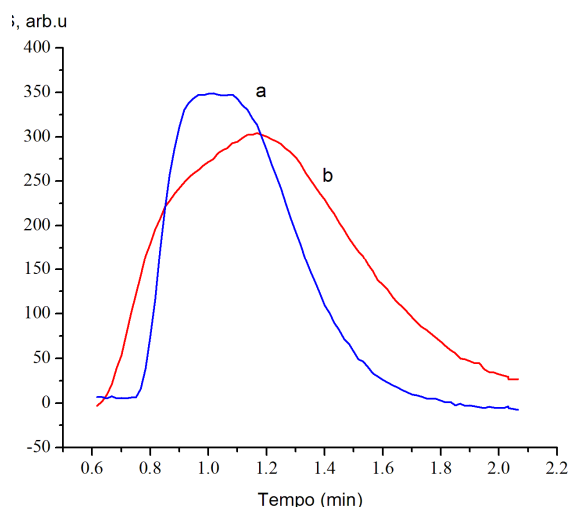


Figura 5. Efeito do teor de óleo sobre o perfil de absorção de metilmercúrio (30 ng L^{-1}): a. amostra aquosa sem óleo, e b. amostra aquosa com 50 mg L^{-1} de óleo disperso.

Houve redução de sinal, em torno de 12% para as soluções contendo entre 5 e 60% de óleo, ou seja, nessa faixa de teor de óleo observou-se uma situação robusta de sinal medido. Para os valores

medidos de soluções contendo 80 e 100 mg L⁻¹ de óleo, a queda da magnitude de sinal foi significativa e proporcional ao aumento da carga de óleo.

Resposta analítica do metilmercúrio e mercúrio inorgânico após tratamento com UV

Nas condições escolhidas, curvas analíticas (na faixa de 5 a 40 ng L⁻¹ de metilmercúrio ou de mercúrio inorgânico) foram feitas. Após a exposição ao UV, os tubos foram deixados para esfriamento e em seguida foram agitados para recuperar qualquer vapor de mercúrio liberado no *head space* do tubo de forma a não se perder analito no momento da medição. Em ambos os casos, o SnCl₂ foi usado como agente redutor na geração de vapor frio no borbulhador do sistema do espectrômetro. A resposta analítica obtida com os padrões de metilmercúrio produziram resultados similares (perfil linear e mesma sensibilidade) aos conseguidos com a curva feita com mercúrio inorgânico (sem ou com exposição ao UV), como indicado na Figura 6. De fato, observou-se uma sobreposição das curvas. Para efeito de informação, os valores de limite de detecção foram calculados em 0,5 ng L⁻¹, usando o critério 3s_b/m (onde s_b é o desvio de padrão relativo 10 medidas de branco e m é a sensibilidade da curva analítica).

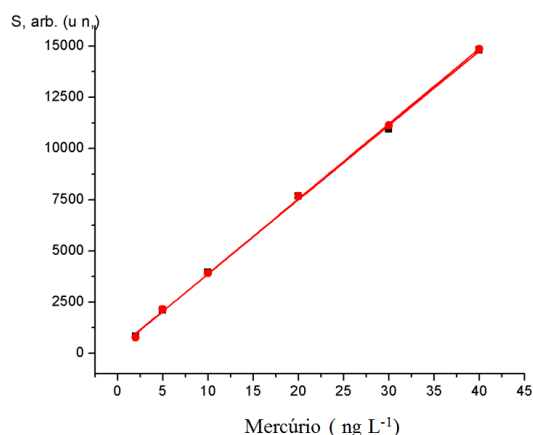


Figura 6. Comparação da resposta analítica após tratamento com UV (20 min): ■ mercúrio inorgânico e ● metilmercúrio.

Aplicação de procedimento para determinação de metilmercúrio

No primeiro momento, o método para determinação de metilmercúrio foi testado em uma amostra de água de produção (matriz simulada). Para tal, a água foi misturada com NaCl (teor de 10%) e óleo (teor de 50 mg L⁻¹). As amostras foram submetidas ao tratamento com UV (20 min) e em seguida adicionadas ao borbulhador do sistema justamente com o redutor químico. As medições de amostra sem adição de metilmercúrio não apresentaram resposta analítica diferente das do branco aquosos contendo o mesmo teor de NaCl. Nas amostras simuladas fortificadas com 15 e 30 ng L⁻¹ de metilmercúrio, expostas ao UV, os resultados foram de recuperações de 70 e 85%, o que pode ser considerado muito bom em função dos níveis de concentração avaliados.

Conclusões

A radiação UV converte eficientemente o metilmerúrio em mercúrio inorgânico. O procedimento de derivatização fotoquímica permite a análise de especiação onde o conteúdo de mercúrio inorgânico pode ser determinado na amostra não exposta ao UV enquanto a quantidade de mercúrio total (metilmerúrio e mercúrio inorgânico) é determinada após exposição ao UV. A quantidade de metilmerúrio é obtida por diferença entre os dois valores obtidos. Os resultados apresentados para verificação do efeito da salinidade e teor de óleo na determinação de metilmercúrio e mercúrio inorgânico mostram que a composição da matriz da água de produção pode afetar o resultado analítico, o que requer cuidados na interpretação dos resultados obtidos com o modelo de calibração. Opções como a simulação de matriz dos padrões de calibração (nas condições robustas indicadas nos estudos) ou a calibração por adição de analito, são opções plausíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem FAPERJ, Petrobras, CNPq.

Referências Bibliográficas

1. Leopolda, K. Foulkesb, M. Worsfold, P, Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review, *Analytica Chimica Acta*, 663, 127–138, 2010.
2. .SaintPierre, T.D. Rocha, R.C.C, Duyck, C.B. Determination of Hg in water associate to crude oil production by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 109, 41-45, 2013.
3. Segae,R. Tyson,J.F. Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 5, 797-807, 2003.
4. Ekins, P. Vanner, R, Fibebrace, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications, *Journal of cleaner production*, 15, 1302–1315, 2007.
5. Utvik, T.I.R, Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea, *Chemosphere* 39, 2593 - 2606, 1999.
6. Neff,M. Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well ProducedWater, Book Elsevier, the Netherlands, 2002.
7. Sun, R. Wang, D. Mao, W. Zhang, C. Role of chloride ion in photo-reduction/oxidation of mercury *Chinese Science Bulletin*, 59, 3390-3397, 2014.