

Efeito do intemperismo por evaporação na concentração de mercúrio total em petróleos *offshore*: influência dos asfaltenos e sulfurados

Monteiro Carlos M. Mapero^{1,2*} (PG), Bruna S. Corrêa¹ (TC), Sannya M. B. Côgo² (PG), Karla P. Rainha² (PQ), Sarah R. Manhães² (IC); Beatriz S. Merlo² (IC); Amanda S. Amaral² (PG); Eustáquio V. R. Castro² (PQ), Maria Tereza W. D. Carneiro Lima¹ (PQ).

monteiro.mapero@edu.ufes.br

¹Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA), Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/LabPetro), UFES.

²Laboratório de Ambiental, NCQP/LabPetro, UFES.

Palavras-chave: Intemperismo de petróleo; Compostos organometálicos; Espécies de mercúrio.

Introdução

O petróleo é considerado uma mistura complexa de compostos orgânicos, especificamente hidrocarbonetos, e outros compostos heteroátomos. Quando o petróleo é exposto ao ambiente marinho, sofre alterações da sua composição (intemperismo).^{1,2} O intemperismo por evaporação no mar promove uma redistribuição seletiva dos constituintes do petróleo, iniciando-se com a rápida perda das frações mais voláteis e aumento relativo de compostos de alta massa molar, incluindo metais-traço como o mercúrio (Hg).³ Geralmente, o mercúrio não existe como uma única entidade, mas sim em diversas formas químicas com diversas volatilidades como compostos organometálicos altamente voláteis, mercúrio elementar e espécies não voláteis como HgS particulado e o Hg complexado em macromoléculas de compostos polares.² A concentração de Hg no óleo intemperizado varia em função desse fracionamento térmico, impactando a formação das espécies predominantes.^{2,4} Objetivou-se estudar como o intemperismo por evaporação pode alterar as concentrações de mercúrio em petróleos *offshore* e seus óleos intemperizados, em escala laboratorial, com diferentes teores de asfaltenos e enxofre.

Resultados e Discussão

A concentração de mercúrio nas amostras total foi obtida no analisador DMA-80 (Direct Mercury Analyzer) da Milestone e os óleos foram intemperizados por evaporação com topo até 150°C+, 200°C+ e 250°C+, correspondendo ao tempo de exposição da mancha de óleo no mar.³ Na Tabela 1 estão as concentrações do Hg, teores de enxofre [ASTM D4294] e asfaltenos [ASTM D6560].

Tabela 1. Concentração de mercúrio total (µg/kg) e teores de enxofre e asfaltenos (%m/m).

Propriedade	Petróleo leve (43,1 °API)				Petróleo médio (29,8 °API)				Petróleo pesado (18,9 °API)			
	Original	150°C+	200°C+	250°C+	Original	150°C+	200°C+	250°C+	Original	150°C+	200°C+	250°C+
[Hg]	4,691	2,426	9,908	9,480	3,133	1,834	17,07	7,160	17,67	12,94	0,914	2,826
Enxofre	0,1328	0,1519	0,1676	0,2099	0,3644	0,4118	0,4349	0,4445	0,7911	0,8349	0,8574	0,8654
Asfaltenos	0,58	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,85	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3,30	3,92	4,50	4,54

Observa-se uma queda inicial na concentração do mercúrio para todas os óleos intemperizados a 150°C+. É atribuída à perda de compostos organometálicos voláteis, como o Hg liberado é principalmente Hg⁰ e possivelmente HgCl₂ ligado a frações saturadas. Destaca-se o papel dos compostos voláteis na mobilização de Hg durante as primeiras horas de um derramamento.^{1,2}

Nos petróleos leve e médio ocorreu aumento da concentração de Hg no intemperizado até 200°C+ indicando que o mercúrio pode se distribuir em frações menos voláteis. Nessa temperatura, óleos com <1% m/m de asfaltenos favorece a mobilidade do mercúrio. Além disso, baixos teores de enxofre facilitam a formas voláteis como Hg⁰ e HgCl₂.^{2,4}

O petróleo pesado a concentração de mercúrio reduziu drasticamente a 200°C+, com asfaltenos acima de 3% m/m. Petróleos pesados são ricos em heteroátomos, conhecidos por complexar metais, e favorecem a formação de espécies inorgânicas estáveis como Hg²⁺ complexado e HgS.^{1,4} Por fim, a sua queda em 250°C+, indica que o mercúrio nesse estágio deve estar estabilizado pelos compostos mais polares.

Conclusões

A variação da concentração de mercúrio pelo intemperismo por evaporação tem um comportamento não linear, intimamente relacionado à composição do petróleo. Essa tendência é explicada pela especiação do Hg e pela volatilidade diferencial de suas formas químicas associadas aos compostos asfaltenos e sulfurados.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do NCQP/LabPetro, UFES, CAPES e Petrobras/Cenpes.

¹Farah, M. A. LTC: RJ, 2012.

²Fingas, M. Hoboken: Wiley, 2015.

³Daling et al. *Oil Chem. Pollut.*, 7, 199, 1990.

⁴Enrico et al. *Energy Fuels*, 34, 13307, 2020.