

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE BTEX EM ÁGUA POR CROMATÓGRAFIA A GÁS ACOPLADO A ESPECTROMETRO DE MASSAS- USANDO EXTRAÇÃO POR HEADSPACE

Leila Nair Menghini¹; Maria Nataniela da Silva¹; Rubens Cariús¹; Carla Bastos Vidal^{2}; Giselle Santiago Cabral Raulino²; Suzana Ferrarini³; Ariela Milbrath Cardoso³; Marçal José Rodrigues Pires³; Ronaldo Ferreira do Nascimento¹*

RESUMO

A produção de gás e óleo vem acompanhada de água, que se denomina água produzida. A água produzida tem grande quantidade de contaminantes que se supõe que seja um problema o descarte da mesma, já que apresenta um perigo potencial para o ecossistema, como é o caso de alguns componentes da gasolina denominados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, -orto, -meta, -para-xileno). No presente trabalho foi realizada a determinação dos BTEX mediante extração por headspace utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Foi validada a metodologia analítica obtendo valores perto da unidade para os coeficientes de correlação, em média de 0,9972 e valores de percentagem de coeficiente de variação (CV) que não excederam 6%. O limite de detecção apresenta valores entre 0,001 e 0,005 mg/L e o limite de quantificação apresenta valores entre 0,003 e 0,0017 mg/L.

Palavras-chave: BTEX, Água Produzida, Cromatografia Gasosa.

VALIDATION METHODOLOGY FOR BTEX ANALYSIS IN WATER USING A GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED TO MASS SPECTROMETRY WITH HEADSPACE EXTRACTION.

ABSTRACT

The production of oil and gas comes from water, which is called produced water. The water produced large amount of contaminants is believed to be a problem that the disposal thereof, as they present a potential hazard to the ecosystem, as is the case with some components of the gasoline called BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, ortho-, meta-, para-xylene-). The present work was carried out the determination of BTEX by headspace extraction using gas chromatography coupled to mass spectrometry. The analytical methodology was validated obtaining values close to unity for the correlation coefficients, averaged 0.9972 and percentage values of coefficient of variation (CV) did not exceed 6%. The detection limit has values of 0.001 and 0.005 mg / L presents the limit of quantification values between 0.003 and 0.0017 mg / L.

Keywords: BTEX, produced water, gas chromatography.

1. INTRODUÇÃO

Na produção de gás e óleo são gerados resíduos e efluentes. Entre eles destaca-se a água produzida, que consiste na água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

petróleo ou na água de injeção utilizada para aumentar a produtividade (Roe, 1999; E&P Forum, 1994; OGP, 2005).

A água produzida é constituída por óleo, minerais dissolvidos oriundos da formação, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos e dispersos, além de produtos químicos utilizados na extração de petróleo. A composição química pode variar muito dependendo da natureza do reservatório e da composição geológica (Roe, 1999; E&P Forum, 1994; OGP, 2005)

O conhecimento detalhado da composição química da água produzida é fundamental para entender o lançamento destes efluentes no ambiente marinho. Os diferentes compostos orgânicos encontrados na água produzida vão ter uma distribuição fortemente afetada por processos como evaporação, sedimentação, adsorção, oxidação química, foto-oxidação, biodegradação e biodisponibilidade. Compostos voláteis, como os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), têm alta solubilidade, mas pouco tempo de residência na água, devido à sua transferência para a atmosfera (PATN, 1999).

A preocupação para que as concentrações de seus contaminantes cumpram a normativa vigente para o descarte de efluentes, tem sido importante para o desenvolvimento de diferentes técnicas de tratamentos de águas produzidas.

Neste trabalho um método foi validado e testado na determinação de BTEX em uma amostra de água de produção, mediante extração por headspace utilizando cromatógrafo a gás acoplado a espectrofotômetro de massa.

2. METODOLOGIA

2.1 Condições cromatográficas

A análise dos BTEX envolveu extração por headspace utilizando Cromatógrafo a gás acoplado à Espectrometria de Massas (GC/MS/MS), marca Thermo, modelo Trace CG Ultra, com analisador ITQ 1100 – IonTrap, e autoamostrador Triplus, do Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju – LABCAJU/NUTEC.

Um volume de 10 mL de amostra foi transferido para um vial de 40 mL e introduzido no autoamostrador, o qual foi mantido sob agitação e aquecimento a 70°C durante 15 min, e em seguida introduzido no injetor a uma temperatura de 180°C. Este procedimento foi realizado para obtenção dos tempos de retenção e da razão massa carga de cada composto.

As condições cromatográficas estabelecidas para realizar as análises de BTEX são as seguintes (Tabela 1)

Tabela 1: Condições de operação do cromatógrafo a gás

Parâmetros	Valores
Coluna	DB-5 MS
Comprimento	30 m
Diâmetro Interno	0,25 mm
Espessura do filme	0,25 µm
Gás de arrastre	Hélio
Fluxo de gás de arrastre	1,0 mL/min
Temperatura do injetor	180°C
Volume de injeção:	1µL
Razão de split	1:50
Modo de aquisição	Full Scan (Faixa:40-350)

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Temperatura da interface 280°C

2 A programação de temperatura utilizada no método cromatográfico proposto é dada Tabela

Tabela 2 – Programação de temperatura usado no cromatógrafo.

Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
-	35	1
4	130	0
10	220	1

2.2 Validação da metodologia

Adquiriu-se um padrão contendo a mistura de 2000 µg/L em metanol dos BTEX (SIGMA-ALDRICH) e a partir da mesma preparou-se uma solução padrão multielementar de 0,1 µg/mL utilizando como solvente metanol.

A partir da solução estoque de BTEX realizaram-se varias diluições para a obtenção de soluções padrões com concentrações de 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,0075, 0,0100, 0,0250, 0,05 µg/mL utilizando como solvente água deionizada. Estas concentrações foram utilizadas para a construção da curva analítica.

Depois de preparar os padrões, os mesmos foram injetados no sistema CG-EM. Após, foram obtidos os cromatogramas e os espectros de massa dos padrões. A área de picos foi utilizada em função da concentração para obtenção da curva de calibração. A representação gráfica deu origem a uma linha reta passando pela origem de coordenadas; as análises quantitativas baseiam-se no método gráfico ou em análise de regressão linear (equação de reta).

A precisão do método foi avaliada mediante a repetibilidade. Foram injectadas sete vezes uma solução padrão de BTEX (0,01 mg/L). Obteve-se o desvio padrão e coeficiente de variação.

O limite de detecção foi determinado através da menor concentração de BTEX detectada pelo equipamento (CG-EM), a qual foi encontrada através de injeções sucessivas de padrões, 0,005 mg/L, 0,001 mg/L e 0,0005 mg/L.

O menor valor detectado pelo equipamento foi injetado 3 vezes.

2.3 Amostragem

A amostra analisada foi referente a um efluente de um ponto localizado no Mar do Ceará.

Durante o seu transporte, a amostra foi armazenada em geladeiras de isopor em temperatura aproximadamente de 4-12 °C. Esta foi transportada ao laboratório de análise de águas (LANAGUA) da Universidade Federal do Ceará e foi conservada a uma temperatura aproximada de 4 °C, para minimizar o potencial de volatilização ou biodegradação da amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

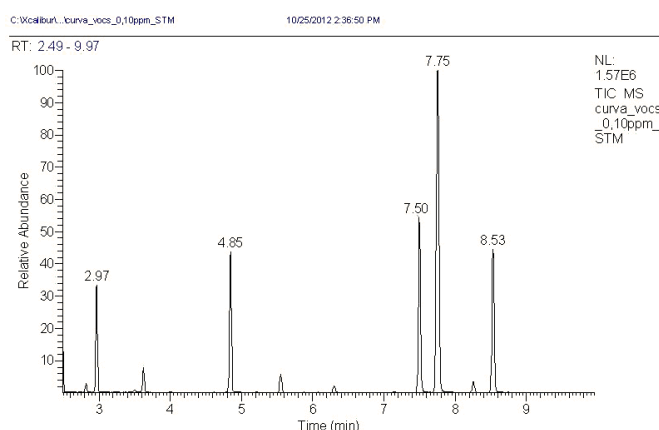
²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

No cromatograma obtido (Figura 2) para o padrão de 0,1 mg/L pode-se identificar os cinco componentes denominados BTEX, os quais pertencem a benzeno, tolueno etilbenzeno, p-xileno e o-xileno. Devido à proximidade dos pontos de ebulição do p-xileno e m-xileno (pico 4 da Figura 8) que correspondem a 138,9 e 138,3°C respectivamente, não foi possível separar os 2 isômeros (p,m-xilenos) devido a fase estacionária inapropriada da coluna (DB-5, 95% dimetilssilopolisiloxano, 5% fenil) utilizada, a qual não é específica pra separar isômeros do xileno (Aguirre, 2001; Quatrocchi, 1992; Menendez, 2000).

Devido à presença de BTEX a nível traços em amostra real utiliza-se o modo de injeção splitless para melhorar a precisão do método.

Figura 1-Cromatograma da solução dos BTEX na concentração 0,1 mg/L



Na tabela 3 é listado o tempo de retenção de cada analito bem como os íons monitorados no espectrômetro de massas. Note-se que os compostos são separados em um tempo total menos que 10 minutos, é como já mencionado a coeluição dos compostos m,p-xilenos.

Tabela 3-Tempos de retenção e quebras dos hidrocarbonetos aromáticos.

Nome	fórmula	tempo de retenção (min)	m/z Quantitativo	m/z Qualitativo 1	m/z Qualitativo 2
Benzeno	C ₆ H ₆	2,97	78	77	51
Tolueno	C ₇ H ₈	4,85	91	92	65
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	7,50	91	106	105
m+p Xileno	C ₈ H ₁₀	7,76	91	106	105
o-xileno	C ₈ H ₁₀	8,53	91	106	105

Na Tabela 4 se apresentam os resultados obtidos para a validação do método de determinação de BTEX.

Tabela 4: Parâmetros de validação dos BTEX após extração por headspace CG MS/MS.

Composto	R ²	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	Desvio Padrão	CV (%)
Benzeno	0,996	0,001	0,003	0,0024	4,9086
Tolueno	0,9982	0,005	0,017	0,0026	5,2015

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Etil	0,9979	0,003	0,008	0,0029	6,1520
Benzeno					
m+p xileno	0,9974	0,005	0,017	0,0027	5,4797
o-xileno	0,9967	0,005	0,017	0,0027	5,4626

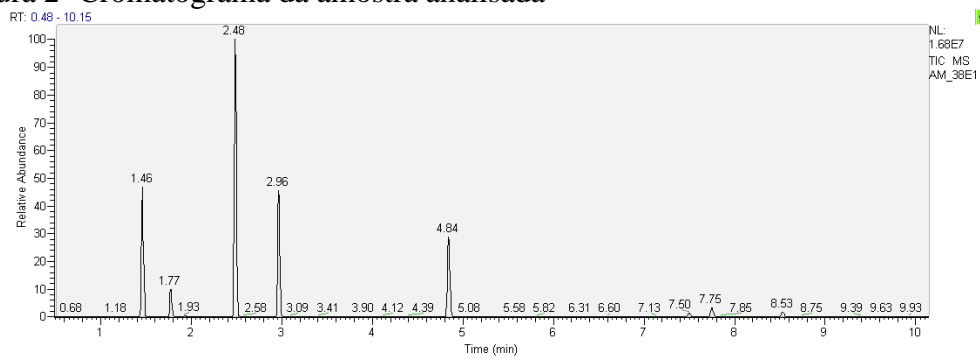
As curvas para Benzeno, Tolueno, etilbenzeno e o-xileno apresentaram um comportamento linear, os coeficientes de regressão apresentam valores perto da unidade. No tocante a precisão (repetibilidade) coeficiente de variação dos BTEX é menor que 6%, excepto para etil benzeno, indicando que o método é repetitivo. Também pelos resultados dados (Tabela 2) o CV (%) não excedeu o limite de 15% estabelecido pela EPA para análise de compostos orgânicos voláteis por GC/MS utilizando injeção por headspace (EPA, 2002).

A aplicação de um método analítico para análises ambientais requer valores de LQ pelo menos 5% abaixo dos teores permitidos pela legislação para um composto em particular. Isso é importante para que se tenha uma margem de segurança na sua determinação (Maynard e Chemtech, 1999) A margem de segurança de 5% abaixo dos limites regulatórios foi alcançada para todos os compostos para as estimativas do LQ realizadas. Os valores de LD foram sempre menores que os valores de LQ, como já esperado.

Uma comparação com dados da literatura para limite de detecção dos BTEX estudados por diferentes técnicas em matrizes aquosas é dada na Tabela 3.

Para a aplicação da metodologia validada foi analisada uma amostra real de água produzida como é mostrado na Figura 2.

Figura 2- Cromatograma da amostra analisada



Pelos dados apresentados na Tabela 5 é possível verificar que aplicação do método é viável em análise de água de produção. Nesta amostra, foram encontrados benzeno e tolueno. Os valores de concentração dos mesmos estão acima dos indicados pela resolução 396/2008-CONAMA.

Tabela 5- Concentração dos BTEX e tempos de retenção para a amostra analisada.

Composto	Concentração (mg/L)	Tempo de retenção (min)
Benzeno	1,722	2,96
Tolueno	0,005	4,84
Etil Benzeno	<L.D	-
m+p Xileno	<L.D	-
o-xileno	<L.D	-

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

4. CONCLUSÃO

Analisando-se os aspectos abordados neste trabalho, evidencia-se a importância da validação da metodologia analítica aplicada em laboratório, uma vez que assegura a confiabilidade dos resultados obtidos.

A cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa/massa e com extração por headspace permitiu separar, identificar e quantificar inequivocamente os BTEX na água produzida.

A validação do método indicou bons resultados para os parâmetros: coeficientes de correlação (em média 0,9972) e repetibilidade (valores 6%). O limite de detecção dos BTEX variou de 0,001 e 0,005 mg/L, ao passo que limite de quantificação variou de 0,003 e 0,0017 mg/L.

O teste com uma amostra de água de rotação indicou que o método pode ser aplicado na determinação de BTEX a nível traços.

5. BIBLIOGRAFIA

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. Resolução – RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Diário Oficial de União, Brasília, DF, 02 jun 2003.

AGUIRRE ORTEGA, L. e al “Validación de métodos analíticos” Técnica de laboratório 252. 2000. CONAMA, GT “sobre regulamentação de água de produção. <http://www.mma.gov.br/conama>”. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) “Toxicological review of phenol” US, Washington D.C, 2002.

E&P FORUM “Oil industry international exploration and production fórum. North Sea Producer water: Fate and effects in the Marine Environment” London, 1994.

J.C.F. MENÉNDEZ, M.L.F. SÁNCHEZ, J.E.S. URÍA, E.F. MARTÍNEZ, A. SANZ-MEDEL, “Staticheadspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography”, Anal. Chim.2000.

OGP, 2005. “The international Association of Oil&Gas Producers. Fate and effects of naturally occurring substances in Produced water on marine environment” Report 364, February 2005.

ROE, U. “Chemical characterization of produced water from four off shore oil production platforms in the North Sea” Chemosphere, 1999.

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

²Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

³Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul