

Determinação de cloreto em coque por cromatografia de íons após combustão iniciada por microondas

Juliana S. F. Pereira (PG)¹, Cezar A. Bizzi (PG)¹, Liange de O. Diehl (IC)¹, Paola de A. Mello (PG)¹, Maria de Fátima P. dos Santos (PG)², Regina C. L. Guimarães (PQ)², Valderi L. Dressler (PQ)¹, Érico M. M. Flores (PQ)^{1*} *flores@quimica.ufsm.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS

²Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, CENPES-PETROBRAS

Palavras Chave: coque, cloreto, combustão, cromatografia de íons.

Introdução

A presença de cloreto no petróleo pode causar diversos problemas nas refinarias, bem como afetar a qualidade de seus produtos. A decomposição térmica de sais de cloreto pode levar à formação de HCl, causando corrosão nos equipamentos de destilação, trocadores de calor e tubulações nas refinarias. Portanto, existe a necessidade de um rígido controle de Cl no petróleo e em seus produtos e o conseqüente desenvolvimento de métodos analíticos adequados para o preparo da amostra, que sejam compatíveis com a técnica de determinação. Com este propósito, a técnica de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)¹ é bastante adequada para a decomposição de amostras com alto teor de matéria orgânica. Os riscos de perdas por volatilização e contaminação são minimizados. Além disso, esta técnica permite a utilização de água ou soluções alcalinas diluídas para a absorção dos gases gerados durante a combustão. Isto representa uma vantagem em comparação com outras técnicas de decomposição, visto que soluções com teor de ácido elevado podem apresentar interferências na determinação de Cl por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e cromatografia de íons (IC). Neste trabalho é proposto um método para a decomposição por MIC de amostras de coque, possibilitando a utilização de água como solução absorvedora para posterior determinação de cloreto por IC.

Resultados e Discussão

Amostras de coque, na forma de comprimidos (até 500 mg), foram colocadas em um suporte de quartzo sobre um disco de papel. Após a adição de 50 µL de solução de NH₄NO₃ 50% (m/V) ao papel, o suporte com a amostra foi posicionado no interior de um frasco de quartzo. Cerca de 6 mL de água foram colocados como solução absorvedora no frasco que, posteriormente, foi fechado e pressurizado com 20 atm de oxigênio. A combustão das amostras foi feita em forno de microondas com 5 min de irradiação em

potência de 1400 W. As determinações de Cl foram efetuadas por IC, visto que por ICP-OES não foi possível quantificar Cl por este elemento estar presente nas amostras em concentrações abaixo do limite de quantificação desta técnica (70 µg g⁻¹). Foram feitos ensaios de recuperação de analito, onde foram obtidas recuperações em torno de 100% para Cl em água, com etapa de refluxo. A concordância com o valor certificado de Cl no material de referência certificado (CRM) de coque foi 98,8 ± 3,5% e 100,3 ± 1,9%, sem e com etapa de refluxo, respectivamente. O procedimento foi aplicado para 5 amostras de coque e foi verificado que a concentração de Cl para todas amostras foi entre 15 e 25 µg g⁻¹. O carbono residual dos digeridos foi inferior a 0,6%. Outros métodos de preparo de amostras foram empregados utilizando CRM, como decomposição por via úmida e extração com água para comparação com o método proposto. Para estes procedimentos foi empregado o mesmo equipamento utilizado para a decomposição por MIC. Para a decomposição por via úmida foram utilizados 6 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de H₂O₂ e para o método de extração foram utilizados 6 mL de água. Foram obtidas concordâncias de 35,8 e 34,4% para decomposição por via úmida e extração com água, respectivamente, mostrando a inadequabilidade destes procedimentos.

Conclusões

O procedimento proposto, por combustão iniciada por microondas em sistema fechado é adequado para a decomposição de coque de maneira rápida e eficiente, sendo possível o preparo de até 8 amostras simultaneamente, em apenas 25 min. Adicionalmente, a técnica de IC permite que seja feita a determinação de Cl em baixas concentrações nas amostras estudadas. Outros métodos de preparo de amostras não apresentaram resultados satisfatórios.

Agradecimentos

FAPERGS, CNPq, CENPES-PETROBRAS, UFSM

¹Flores, É. M M ; Barin, J. S. ; Paniz, J. N G ; Medeiros, J. A. e Knapp, G. *Anal.Chem.* **2004**, 76, 3525.