

Determinação de Cloro e Enxofre por IC e ICP OES em Resíduo de Destilação Atmosférica de Petróleo após Decomposição por MIC

Juliana S. F. Pereira (PG), Paola de A. Mello (PG), Diogo P. de Moraes (PG), Liange de O. Diehl (PG), Rochele S. Picoloto (PG), Valderi L. Dressler (PQ), José N. G. Paniz (PQ), Érico M. M. Flores (PQ)* flores@quimica.ufsm.br

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

Palavras Chave: cloro, enxofre, IC, ICP OES, resíduo de destilação atmosférica, combustão iniciada por microondas.

Introdução

A presença de cloro e enxofre em petróleo e seus produtos pode causar diversos problemas nas refinarias, como corrosão, envenenamento de catalisadores metálicos, emissão de poluentes e conseqüente ocorrência de chuvas ácidas. Desta forma, existe a necessidade de determinar a concentração de Cl e S no petróleo e em seus produtos, o que exige o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para o preparo da amostra. No entanto, é sabido que o resíduo da destilação atmosférica do petróleo (RAT) é uma matriz de difícil decomposição, necessitando de condições drásticas para a eliminação da matéria orgânica. Com este propósito, a técnica de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC)¹ é uma alternativa para a decomposição de matrizes complexas, como petróleo, coque e resíduos de destilação. Os riscos de perdas por volatilização e contaminação são minimizados e 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 e S por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e cromatografia de íons (IC). Neste trabalho é proposto um método para a decomposição de RAT por MIC, para a determinação de Cl e S por IC e ICP OES.

Resultados e Discussão

As amostras de RAT foram aquecidas em estufa a 80 °C e homogeneizadas. Após, foram feitos invólucros contendo a amostra (100 a 500 mg) utilizando filmes de polietileno comerciais e estes foram selados sob aquecimento. Posteriormente, as amostras foram colocadas sobre um disco de papel filtro, posicionado na base de um suporte de quartzo. Após a adição de 50 µl de uma solução de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹ ao papel, o suporte com a amostra foi posicionado no interior de um frasco de quartzo contendo 6 ml de água ou solução de carbonato de amônio (10 a 100 mmol l⁻¹). Os frascos foram fechados e pressurizados 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 e S foram feitas por IC e ICP-OES. Recuperações em torno de 100% foram obtidas para Cl e S em água, respectivamente, com etapa de refluxo. As concordâncias com o valor certificado para Cl e S no material de referência certificado (CRM) NIST 1634c (Trace elements in residual fuel oil) foram de $99,1 \pm 2,7$ e $103 \pm 6\%$, respectivamente, em água e com etapa de refluxo. 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 Cl, foram obtidas concordâncias inferiores a 36% para decomposição por via úmida e extração com água. Para S, foi obtida concordância melhor que 98% para a decomposição por via úmida. Entretanto, este método de decomposição utiliza ácido concentrado e o tempo de decomposição é de 60 min. Além disso, não possibilita utilizar o mesmo procedimento de decomposição para posterior determinação de Cl e S. Utilizando a extração com água, a concordância foi de apenas 5% para S. O teor de carbono residual dos digeridos obtidos por MIC foi inferior a 0,6%, enquanto que por via úmida foi de 17%.

Conclusões

O procedimento de decomposição por MIC é adequado para a decomposição de RAT de maneira rápida e eficiente, sendo possível o preparo de até 8 amostras simultaneamente em apenas 25 min. O método apresentou bons resultados e concordância para Cl e S com valores certificados utilizando carbonato de amônio 0,05 mol l⁻¹ como solução absorvedora. Adicionalmente, pode ser aplicado o mesmo procedimento de decomposição para posterior determinação de Cl e S, simultaneamente, por IC ou ICP OES após uma única etapa de decomposição. Este aspecto apresenta grandes vantagens para a análise de rotina para o controle de qualidade do RAT.

Agradecimentos

CENPES-PETROBRAS, FAPERGS, CNPq, UFSM

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