

Procedimento analítico empregando multicomutação em fluxo para determinação fotométrica de cloreto em amostras de coque de petróleo.

Andréia C. Pereira^{1*}(PG), Cezar A. Bizzi²(PG), Érico M. M. Flores²(PQ), Boaventura Freire dos Reis³(PQ).

1. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

2. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP

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

andreaqmc@iqsc.usp.br

Palavras-chave: coque, cloro, multicomutação em fluxo.

Introdução

O coque é um resíduo sólido carbonáceo originado do processamento térmico das frações do petróleo. O processo de obtenção do coque transforma uma fração bastante depreciada, o resíduo do vácuo, em outras de grande valor comercial como nafta, GLP e diesel. Um dos maiores problemas enfrentados pela refinaria de petróleo, é a presença de sais de cloro, que comprometem a eficiência do processo de refino e a vida útil dos equipamentos. Estes sais podem formar depósitos salinos nos sistemas de pré-aquecimento, nos tubos dos fornos e nas unidades de produção de coque, prejudicando a transferência térmica e causando corrosão nas torres de destilação. Antes do processamento, os sais devem ser removidos a concentração inferior a 30 mg.L⁻¹ [1]. O método oficial para determinação de Cl em petróleos pesados e extrapesados é de difícil aplicação e não são adequados para a determinação em coque. O preparo das amostras é uma das etapas mais difícil, e foi superado empregando combustão iniciada por micro-ondas (MIC). [1] Visando agilizar a etapa de produção dos resultados analíticos, neste trabalho foi proposto um procedimento analítico baseado no processo de multicomutação em análise em fluxo (MCFA) para determinação de Cloreto em amostras de coque decompostas por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

Procedimento Experimental

O procedimento proposto é baseado no método oficial do Standard Methods¹³⁰, no qual cloreto reage com tiocianato de mercúrio(II), desloca o tiocianato que com Fe(III) forma um complexo que absorve radiação eletromagnética em torno 480 nm. O módulo de análise foi constituído por três válvulas solenóide de estrangulamento, uma bomba peristáltica, um fotômetro de LED com uma cela de fluxo com formato em "Z", e um microcomputador com interface para controle e aquisição de dados. O fotômetro tinha como fonte de radiação um LED com $\lambda_{\max} = 472$ nm, e como fotodetector um fotodiodo encapsulado junto com o sistema de amplificação de sinal.

Resultados

As amostras foram mineralizadas empregando combustão iniciada por micro-ondas (MIC), tendo como meio uma solução de (NH₄)₂CO₃ 0.05 mol.L⁻¹. A reação, para formar o composto a ser monitorado, ocorria em meio ácido, portando ocorria liberação de CO₂ no interior do reator. A presença de microbolhas de gás na cela de fluxo afetava a precisão dos resultados, então foi incluído no módulo de vanálise uma etapa separação de gás. Após a definição das varíveis de controle: volume das alíquotas da amostra e da solução do reagente, obteve-se resposta linear (R = 0,998) na faixa de 0,25 - 6,0 mgL⁻¹, coeficiente de variação de 1,7 % para uma solução de referência contendo 2,0 mg.L⁻¹ de cloreto.

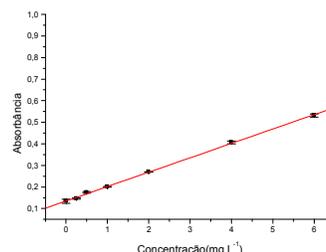


Figura 1. Curva analítica obtida com soluções de referência de cloreto.

Outras características importantes tais como: frequência analítica de 28 determinações por hora; consumo de reagentes por determinação, tiocianato de mercúrio 90 µg, e sulfato férrico 2,2 mg; geração de efluente 4 mL por determinação.

Conclusões

O sistema apresentou desempenho analítico apreciável e viabilidade para aplicação em amostras de coque de petróleo decompostas por MIC.

Agradecimentos

IQSC; CENA; FAPEMA; PETROBRAS/CENPES, CNPq/INCTAA.

¹ Pereira, J.S.; et al. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *J. Chromatogr.A*.2008, 249-252.

² Greenberg, A. E. Clesceri, L.S.Eatan, A.D. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American public Health Association, Washington, 1992.