

Avaliação de diferentes métodos de preparo de amostras para determinação de impurezas metálicas em coque de petróleo

Paola A. Mello¹ (PQ), Cezar A. Bizzi¹ (PG), Juliana S. F. Pereira¹ (PQ), Jussiane S. S. de Oliveira¹ (PG), Lisarb de O. Diehl¹ (IC), Erico M. M. Flores^{*1} (PQ) - paoladeazevedomello@gmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

Palavras Chave: ICP-MS, ICP OES, digestão UV, combustão iniciada por micro-ondas, ácido diluído

Introdução

A presença de metais em coque de petróleo pode exercer efeitos danosos sobre os catalisadores utilizados em processos industriais, além de determinar a adequabilidade do mesmo aos processos em que é utilizado. As técnicas instrumentais normalmente empregadas para determinação de metais em coque de petróleo, geralmente, requerem a decomposição da amostra. Entretanto, o coque de petróleo é uma matriz resistente ao ataque de ácidos concentrados e mesmo sob condições extremas de temperatura e pressão, somente uma pequena quantidade de amostra pode ser solubilizada. Nesse contexto, é necessário desenvolver métodos de preparo de amostra que possibilitem uma decomposição eficiente de massas elevadas de amostra, possibilitando a determinação de metais em baixas concentrações. Desta forma, o presente trabalho propõe quatro diferentes métodos de decomposição (digestão por via úmida assistida por micro-ondas, MAWD; decomposição por via seca; combustão iniciada por micro-ondas, MIC; digestão assistida por micro-ondas e radiação ultravioleta, MAUVD) para a posterior determinação de Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sr, V e Zn em coque de petróleo.

Resultados e Discussão

A decomposição via seca foi feita em um forno tipo mufla, conforme o método ASTM D-5600 (3 h, 700 °C). Os demais procedimentos de decomposição foram feitos utilizando um forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo para operar a temperatura e pressão máxima de até 280 °C e 80 bar, respectivamente. Para a decomposição por MIC suportes de quartzo foram posicionados no interior do frasco de decomposição contendo a solução absorvedora. Para a digestão por MAUVD foram utilizadas lâmpadas de Cd sem eletrodo de baixa pressão (*part number* 16427, Anton Paar). A eficiência de digestão foi avaliada pela determinação do teor de carbono residual (RCC) nas soluções resultantes. Para a decomposição por via seca e MIC, o valor de RCC foi < 1,5% (5 e 0,5 g de amostra,

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

respectivamente). A mesma eficiência de decomposição não foi observada para os demais procedimentos (250 mg de amostra, RCC > 11%). Durante a determinação de metais pode-se observar problemas relacionados a perdas (Ca, Co, K, Mn, Mo, Ni e Zn) e contaminação (Na) no procedimento de decomposição por via seca (ASTM D-5600). Além disso, dentre os procedimentos avaliados, a decomposição por MIC possibilitou o emprego de soluções diluídas (6 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹) para a decomposição de até 500 mg de coque de petróleo, com tempo de 5 min. Os principais parâmetros de mérito avaliados para os métodos de preparo de amostras estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais parâmetros para os métodos de preparo de amostras avaliados.

Parâmetros	Métodos de preparo de amostra			
	Via seca	MAWD	MAUVD	MIC
Tempo	3 h	40 min	40 min	5 min
Reagentes	0,5 g Li ₂ B ₄ O ₇ 20 mL HCl (2,4 mol L ⁻¹)	6 mL HNO ₃ (14 mol L ⁻¹)	6 mL HNO ₃ (14 mol L ⁻¹)	6 mL HNO ₃ (1 mol L ⁻¹)
Massa	5 g	250 mg	250 mg	500 mg
RCC, %	0,99 ± 0,28	19,3 ± 3,4	11,6 ± 6,6	1,41 ± 0,50

Adicionalmente, o método de decomposição por MIC foi utilizado para a decomposição de materiais de referência certificados (CRMs, NIST 2718 - *Green Petroleum Coke* e BCR 181 - *Coking Coal*). A determinação de metais foi feita por ICP OES e ICP-MS e concordâncias superiores a 95% foram obtidas para todos os elementos.

Conclusões

A decomposição por MIC permite digeridos com RCC < 1,5%, em menos tempo e para massas de amostra mais elevadas do que o procedimento de decomposição por via úmida, resultando em menores limites de detecção. Além disso, pode ser utilizado ácido diluído como solução absorvedora₃ (HNO₃ 1 mol L⁻¹), minimizando o consumo de reagentes e a geração de resíduos.

Agradecimentos

UFSM - CNPq - CAPES.