



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E
ULTRAVIOLETA PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL,
VANÁDIO E ENXOFRE EM COQUE DE PETRÓLEO**

Jussiane Souza da Silva de Oliveira

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E
ULTRAVIOLETA PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL,
VANÁDIO E ENXOFRE EM COQUE DE PETRÓLEO**

por

Jussiane Souza da Silva de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria
(RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em
Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2013

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E
ULTRAVIOLETA PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL,
VANÁDIO E ENXOFRE EM COQUE DE PETRÓLEO**

Elaborada por

Jussiane Souza da Silva de Oliveira

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores - Orientador (UFSM-RS)

Prof^a. Dr^a. Juliana Severo Fagundes Pereira (UFRGS-RS)

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Setor de Química Industrial e Ambiental (LAQIA)** pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. **Érico M. M. Flores**, pela orientação neste trabalho, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo exemplo profissional, pela transmissão de conhecimento e pela amizade.

Ao Profs. **Juliano S. Barin** e **Juliana S. F. Pereira** pela participação na banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Às Prof^{as}. **Juliana S. F. Pereira** e **Paola A. Mello**, pelo incentivo e auxílio indispensáveis a essa realização, bem como pela amizade, pelo convívio e pelo exemplo profissional.

Aos Profs. **Cezar A. Bizzi**, **Edson I. Müller**, **Fábio A. Duarte**, **José Neri G. Paniz** e **Valderi L. Dressler** pelas oportunidades de aprendizado, pelo incentivo, pela amizade e pelo exemplo profissional.

A **Rochele S. Picoloto** pelas contribuições, sugestões e pelo tempo de dedicação para o aperfeiçoamento deste trabalho, pelo exemplo profissional e pela amizade.

Aos colegas do LAQIA, em especial a **Aline L. H. Müller**, **Cristiano C Müller**, **Letícia S. F. Pereira**, **Lucas Schmidt** e **Matheus A. Nunes**, pelo convívio, amizade e colaboração na execução deste trabalho.

Ao **Ademir** e **Valéria**, funcionários da secretaria do PPGQ, pela disponibilidade e atenção demonstradas durante este trabalho.

À minha família, pelo carinho e incentivo para que eu prosseguisse e me dedicasse nas realizações dos meus sonhos.

Ao **Zaqueu**, pelo companheirismo, pela paciência, compreensão e por estar ao meu lado em todos os momentos.

“... o mundo que vemos só é do jeito que o percebemos porque pensamos que ele é assim; que se pararmos de pensar que o mundo é assim, ele deixará de ser assim; e que, portanto, o mundo que acreditamos ver é apenas uma descrição do mundo, apenas uma entre um número infinito de outras igualmente possíveis e reais.”

Luiz Carlos Maciel

SUMÁRIO

SUMÁRIO	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xi</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xii</i>
RESUMO	<i>xiii</i>
ABSTRACT	<i>xiv</i>
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Coque de petróleo	19
2.2 Decomposição de coque de petróleo	21
2.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta	27
2.4 Determinação de metais e S em coque de petróleo	33
2.5 Determinação de metais e S em coque de petróleo empregando métodos recomendados pelas normas ASTM D 5056-02, 5600-98 e 6376-99.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Instrumentação	39
3.2 Reagentes	42
3.3 Amostras e CRM	43
3.4 Procedimentos de descontaminação.....	43
3.5 Decomposição por via seca.....	44
3.6 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas	45
3.7 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas	46
3.8 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação	46

3.9	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta	47
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	52
4.1	Estudos iniciais e análise de coque de petróleo após a decomposição por via seca, MIC, MAWD e SRC MAWD	53
4.1.1	Decomposição por via seca	53
4.1.2	Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas	54
4.1.3	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	54
4.1.4	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação	55
4.2	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta	57
4.2.1	Avaliação das condições de decomposição por MW-UV-AD	57
4.2.2	Avaliação do programa de aquecimento para decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD.....	58
4.2.3	Avaliação da concentração da solução de HNO ₃	59
4.2.4	Avaliação do uso de H ₂ O ₂ como reagente auxiliar na decomposição de coque de petróleo.....	61
4.2.5	Avaliação da massa da amostra de coque de petróleo e a necessidade de uso de lâmpadas de emissão de radiação UV	65
4.2.6	Avaliação da massa da amostra de coque de petróleo com o aumento da concentração de ácido, tempo de aquecimento com micro-ondas e com o uso de lâmpadas de emissão de radiação UV	71
4.2.7	Aplicação do método de MW-UV-AD para a decomposição de amostras de coque de petróleo	74
4.2.8	Limite de detecção e quantificação para a determinação de Ni, V e S após a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD	76
5	CONCLUSÕES.....	78
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

-
- Figura 1. Sistema desenvolvido por Florian e Knapp²¹ para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta. 29
- Figura 2. Sequência da adição de amostra e do posicionamento da lâmpada de emissão de radiação UV para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD: (A) lâmpada de emissão de radiação UV e dispositivos de PTFE; (B) dispositivo de PTFE com amostra de coque de petróleo; (C) posição da lâmpada de emissão de radiação UV no interior do frasco de quartzo; e (D) amostra de coque de petróleo, lâmpada de emissão de radiação UV e solução ácida no sistema de decomposição UV. 48
- Figura 3. Etapas de avaliação do método proposto para a decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. 51
- Figura 4. Perfil da temperatura, pressão e potência durante o programa de decomposição de 100 mg de coque de petróleo “A” utilizando HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, com exaustão no nível 2. 58
- Figura 5. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono de residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO₃ 1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹. Determinação por ICP OES, n = 3. 60
- Figura 6. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de HNO₃ (A) 1 mol L⁻¹, (B) 4 mol L⁻¹, (C) 7 mol L⁻¹, (D) 10 mol L⁻¹ e (E) 14,4 mol L⁻¹. 61
- Figura 7. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹ sem e com a adição de H₂O₂. Determinação por ICP OES, n = 3. 62

- Figura 8. Aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de (A) HNO_3 1 mol L^{-1} (B) HNO_3 1 mol L^{-1} com 1 mL de H_2O_2 e (C) HNO_3 1 mol L^{-1} com 3 mL de H_2O_2 63
- Figura 9. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO_3 4 mol L^{-1} sem e com a adição de H_2O_2 . Determinação por ICP OES, $n = 3$ 64
- Figura 10. Aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de (A) HNO_3 4 mol L^{-1} (B) HNO_3 4 mol L^{-1} com 1 mL de H_2O_2 e (C) HNO_3 4 mol L^{-1} com 3 mL de H_2O_2 65
- Figura 11. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100, 250 e 500 mg) na presença e na ausência da lâmpada de emissão de radiação UV, utilizando concentração de HNO_3 de 4 mol L^{-1} . Determinação por ICP OES, $n = 3$ 66
- Figura 12. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de diferentes massas de coque de petróleo utilizando concentração de solução de HNO_3 de 4 mol L^{-1} : (A) 100 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; (B) 250 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; e (C) 500 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV. 67
- Figura 13. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100, 250 e 500 mg) na presença e na ausência da lâmpada de emissão de radiação UV, utilizando concentração de HNO_3 de 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 . Determinação por ICP OES, $n = 3$ 68

- Figura 14. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de diferentes massas de coque de petróleo utilizando concentração de solução de HNO_3 de 4 mol L^{-1} e $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$: (A) 100 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; (B) 250 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; e (C) 500 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV..... 69
- Figura 15. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S (B) teor de carbono residual. Decomposição de 500 mg de amostra de coque de petróleo utilizando concentração de HNO_3 de 4, 5 e 7 mol L^{-1} com $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$, empregando 40 e 60 min de aquecimento (20 min de resfriamento adicional). Determinação por ICP OES, $n = 3$ 72
- Figura 16. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de coque de petróleo (500 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de HNO_3 (A) 4 mol L^{-1} e $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ com 40 min e 60 min de aquecimento, (B) 5 mol L^{-1} e $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ com 40 min e 60 min de aquecimento e (C) 7 mol L^{-1} e $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ com 40 min e 60 min de aquecimento. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições operacionais para a determinação de Ni, V e S e carbono por ICP OES e de Ni e V por ICP-MS.....	41
Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MIC.....	45
Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MAWD.	46
Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por SRC MAWD.....	47
Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD.....	48
Tabela 6. Concentração (média e desvio padrão, $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3) de Ni, V e S por ICP OES na amostra de coque de petróleo “A” e CRM de coque de petróleo (NIST 2718, <i>Green Petroleum Coke</i>), após a decomposição por via seca (ASTM D 5600-98), MIC, MAWD e SCR MAWD.	55
Tabela 7. Concentração (média e desvio padrão, $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3) de Ni, V e S determinada nas amostras de coque de petróleo “A”, “B”, “C” e CRM de coque de petróleo (NIST 2718, <i>Green Petroleum Coke</i>) por ICP OES e ICP-MS, após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.	75
Tabela 8. Limite de detecção e quantificação para Ni, V e S por ICP OES e Ni e V por ICP-MS após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*

ASTM, *American Society for Testing and Materials*

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

HPA, sistema de decomposição em alta pressão, do inglês *high pressure asher*

IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

LD, limite de detecção

LQ, limite de quantificação

MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*

MW-UV-AD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês, *microwave-assisted UV digestion*

PTFE, politetrafluoretileno

RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*

SRC MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação, do inglês, *single reaction chamber microwave-assisted wet digestion*

SS-FF-AAS, espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem direta de sólidos, do inglês *solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry*.

UV, ultravioleta

WDXRF, espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda, do inglês *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

RESUMO

A presença de Ni, V e S no coque de petróleo é indesejável, pois pode causar envenenamento em catalisadores utilizados em processos de refino, além de provocar problemas durante a queima do coque (emissões de SO_x), escoriações e incrustações nas câmaras de combustão. Tendo em vista o impacto causado pela presença destes contaminantes, torna-se necessária a determinação de Ni, V e S no coque de petróleo. No presente trabalho é proposto um método de decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD) para a posterior determinação de Ni, V e S por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD foi feita utilizando uma lâmpada de descarga sem eletrodos, inserida no frasco de decomposição, a qual é ativada pela radiação micro-ondas. Foram avaliadas as seguintes condições para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD: concentração da solução de HNO_3 (1, 4, 7, 10 e $14,4 \text{ mol L}^{-1}$), volume de H_2O_2 (30%, 1 e 3 mL), massa de amostra (100, 250 e 500 mg), tempo do programa de aquecimento (40 e 60 min) e o uso das lâmpadas de emissão de radiação UV. Em todos os testes, o volume da solução foi mantido em 15 mL. Os resultados obtidos para a decomposição empregando solução de HNO_3 4 mol L^{-1} ou concentrações maiores, apresentaram concordância superior a 98% para todos os elementos estudados em relação aos valores de referência. Esses valores de referência foram obtidos pela decomposição do coque de petróleo por combustão iniciada por micro-ondas e determinação de Ni, V e S por ICP OES. Com o uso da lâmpada de emissão de radiação UV e HNO_3 4 mol L^{-1} com 3 mL H_2O_2 foi possível decompor até 500 mg de coque de petróleo (60 min de aquecimento, teor de carbono residual, $\text{RCC} < 21\%$). Os resultados obtidos apresentaram concordância superior a 96% em relação aos valores de referência, para todos analitos estudados. Os testes feitos com a lâmpada de emissão de radiação UV apresentaram menor RCC em relação aqueles sem a lâmpada. A exatidão do método proposto foi avaliada pela decomposição de material de referência certificado (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) de coque de petróleo e foi obtida concordância acima de 96% para Ni, V e S. Os limites de quantificação, usando 500 mg de amostra, foram $0,62$, $0,39$ e $25,4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, V e S, respectivamente. O método de MW-UV-AD foi considerado adequado para decomposição de coque de petróleo, empregando soluções diluídas de HNO_3 e com adição de H_2O_2 .

ABSTRACT

The presence of Ni, V and S in petroleum coke is undesirable because can cause poisoning in catalysts used in refining processes and problems during the coke burning such as SO_x emissions, abrasion and fouling of the combustion chambers. Considering the impact caused by these contaminants, it becomes necessary to determine impurities such as Ni, V e S in petroleum coke. In this work, a method for the determination of Ni, V and S in petroleum coke by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after microwave-assisted UV digestion (MW-UV-AD) was proposed. The decomposition of petroleum coke by MW-UV-AD was performed using an electrodeless discharge lamps, positioned inside quartz vessels, which were initiated and maintained by the microwave field. The following conditions for the decomposition of petroleum coke by MW UV-AD were evaluated: HNO₃ concentration (1, 4, 7, 10 and 14.4 mol L⁻¹), volume of H₂O₂ (30%, 1 and 3 mL) sample weight (100, 250 and 500 mg), heating time program (40 and 60 min) and the use of ultraviolet (UV) radiation lamps. In all tests, the solution volume was kept in 15 mL. By using solution (4 mol L⁻¹ HNO₃ or higher) the agreement to reference values was better than 98% for Ni, V and S. Reference values were obtained by decomposition of petroleum coke by microwave-induced combustion and further determination of Ni, V and S by ICP OES. With the use of UV lamp and HNO₃ 4 mol L⁻¹ with 3 mL H₂O₂ was possible to decompose up to 500 mg of petroleum coke (60 min of heating, residual carbon content, RCC < 21%). The results were in agreement better than 96% for Ni, V and S compared to the reference values. Using UV lamps lower RCC values were obtained when compared to those without UV lamps. The accuracy of the proposed method was evaluated by the decomposition of certified reference material (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) and the results were better than 96% for all analytes. The limits of quantification using 500 mg of sample were 0.62, 0.39 and 25.4 µg g⁻¹ for Ni, V and S, respectively. The combination of microwave heating with UV was considered suitable for the decomposition of petroleum coke, using only diluted solution HNO₃ and H₂O₂.

1 INTRODUÇÃO

O coque de petróleo é um resíduo sólido carbonáceo gerado no processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como característica principal o alto teor de carbono.¹⁻³ A qualidade do coque de petróleo depende das impurezas presentes. Essas impurezas variam de acordo com as características do petróleo original, abrangendo os teores de cinzas, de S e de metais, principalmente de Ni e V.⁴⁻⁶ A presença de Ni, V e S no coque de petróleo exerce efeitos nocivos sobre catalisadores utilizados em processos industriais^{1,7}, além de provocar problemas durante a queima do coque, como escoriações e incrustações nas câmaras de combustão e emissões para o meio ambiente.⁸ Por esses motivos, o teor de contaminantes deve ser controlado para garantir a qualidade final do coque de petróleo, a qual influencia para suas aplicações industriais. Nesse contexto, torna-se necessária a determinação de Ni, V e S no coque de petróleo.

A maioria das técnicas disponíveis para a determinação de Ni, V e S em coque de petróleo, demanda uma etapa prévia de decomposição da amostra para se obter uma solução compatível com a instrumentação analítica.⁹⁻¹⁰ No entanto, o coque de petróleo é resistente à decomposição pelos métodos convencionais de preparo de amostra, comprometendo a eficiência desta etapa.¹¹⁻¹²

A análise direta de sólidos pode ser aplicada para amostras de coque, conforme a norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D 6376-99.⁶ Essa metodologia abrange a determinação de S e metais (Al, Ca, Fe, Mn, Na, Ni, Si,

¹ Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, (2002), John Wiley & Sons, pp. 351-362.

² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, (1996).

³ Al-Haj-Ibrahim, H., Morsi, B. I., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 1835-1840.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

⁷ Gary, J. H., Handwerk, G. E., *Coking and thermal processes*, Marcel Dekker Inc. (2001) pp. 67-92.

⁸ Vassileva, C. *et al. Comptes Rendus De L' Academie Bulgare Des Sciences* 63 (2010) 129-136.

⁹ Mello, P. A. *et al., Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

¹⁰ Pereira, J. S. F. *et al., Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

¹¹ Zhang, J., *et al. Petroleum Science and Technology* 25 (2007) 443-451.

¹² Alvarado, J., *et al., Fuel* 69 (1990) 128-130.

Ti e V) por espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF).⁶ Entretanto, a análise direta requer, muitas vezes, o uso de materiais de referência certificados (CRM) para a calibração do equipamento, os quais podem não estar disponíveis comercialmente ou serem de difícil aquisição para muitos laboratórios.¹³⁻¹⁴

Sabendo-se que a maioria das técnicas analíticas requer que a amostra esteja em solução, torna-se imprescindível uma etapa preliminar para a decomposição de modo a obter-se uma solução possível de ser analisada pelos instrumentos analíticos. De acordo com os métodos descritos na norma ASTM D 5056-02⁵ e ASTM D 5600-98⁴, pode-se empregar a via seca para a decomposição de coque de petróleo para posterior determinação por espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), respectivamente. Porém, esse método apresenta como desvantagens a baixa frequência analítica, e a susceptibilidade à perdas de analitos por volatilização e de contaminação.¹⁵

A decomposição por via úmida em sistema aberto é outro método muito utilizado para a decomposição ou dissolução de amostras orgânicas e inorgânicas. Entretanto, tal método não assegura a destruição completa de amostras com elevado teor de carbono e, normalmente, é necessário empregar um volume relativamente elevado de ácidos e longo tempo de decomposição.¹⁶ A decomposição por via úmida em sistemas fechados oferece algumas vantagens em relação aos sistemas abertos, como a possibilidade de empregar maiores temperaturas de digestão. Esses sistemas também minimizam o risco de contaminação e a perda de espécies voláteis, por utilizar menor quantidade de reagentes e estar numa atmosfera isolada no laboratório.^{15,17-20}

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

¹³ Oliveira, E., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.

¹⁴ Nomura, C. S.; Oliveira, P. V. *in*: F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras, CENA/USP (2008) 104-121.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

¹⁵ Magalhães, C. E. C. *et al.* *in*: F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras, CENA/USP (2008) 184-251.

¹⁶ Lopez, L., Lo Monaco, S., *Fuel* 83 (2004) 365-374.

¹⁷ Smith, F. E., Arsenault, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

¹⁸ Matusiewicz, H. *in*: Z. Mester, R. Sturgeon, Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier (2003) 193-233.

¹⁹ Kingston, H. M., Jassie, L. B., *Analytical Chemistry* 58 (1986) 2534-2541.

²⁰ Knapp, G., Maichin, B., Baumgartner, U., *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 220-222.

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD) também vem sendo utilizada para decomposição de diversos tipos de amostras, como leite em pó desnatado²¹⁻²², águas naturais²³, petróleo²⁴, amido de batata²² e cloridrato de imipramina²². Esse método baseia-se no uso de uma lâmpada de descarga sem eletrodos, a qual é ativada por radiação micro-ondas em sistema fechado, que possibilita a decomposição em temperatura e pressão relativamente elevadas. Essas condições associadas à radiação ultravioleta promovem o aumento da eficiência de decomposição mesmo com o emprego de ácido diluído.²¹

Dessa forma, foi proposto no presente trabalho a decomposição de coque de petróleo assistida por radiação micro-ondas e por ultravioleta para posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. A exatidão do método proposto foi avaliada pela decomposição de CRM de coque de petróleo e através da comparação com os resultados obtidos pela decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (SRC MAWD) e posterior determinação por ICP OES e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

²¹ Florian, D., Knapp, G., *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.

²² Bizzi, C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2012).

²³ Limbeck, A., *Analytica Chimica Acta* 575 (2006) 114-119.

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão descritas as características do coque de petróleo e os principais processos utilizados para sua obtenção, bem como a sua classificação e os requisitos de qualidade, os quais determinam sua aplicabilidade na indústria. Em seguida, serão apresentados os métodos de preparo de amostras geralmente empregados para a decomposição de coque de petróleo e de outras frações de alta massa molecular, obtidas no processo de refino do petróleo. Também serão descritos o princípio e as aplicações do método de MW-UV-AD. Em seguida, serão apresentadas as principais técnicas utilizadas para determinação de metais e enxofre em coque de petróleo. Por fim, serão mostradas as normas oficiais de determinação de metais e S em coque de petróleo.

2.1 Coque de petróleo

O coque de petróleo é um resíduo sólido carbonáceo gerado no processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como característica principal o alto teor de carbono (entre 85 e 95%).¹⁻³ O coque de petróleo é, geralmente, produzido por meio de processos térmicos de conversão, conhecidos como craqueamento e coqueamento retardado. Esses processos estão baseados no rompimento de ligações de hidrocarbonetos de alta massa molecular visando à obtenção de compostos com menor massa. Para isso, geralmente, são empregadas elevadas temperaturas, de aproximadamente 500 °C.²⁵ No processo de craqueamento térmico, o coque formado deve ser removido continuamente para não provocar obstruções nos equipamentos. Por outro lado, no processo de coqueamento retardado, isso deixa de ser um problema e passa a ser visto como um produto de interesse proveniente, principalmente, da carga de resíduo da destilação a vácuo (ou, simplesmente, resíduo de vácuo, RV).²⁶

O coque obtido pelo processo de coqueamento retardado é chamado de coque “verde” de petróleo (do inglês, *green petroleum coke*), leva esta denominação porque não passou por nenhum tipo de beneficiamento, podendo apresentar algumas moléculas contendo hidrogênio devido à carbonização incompleta.⁷ Existem dois mecanismos de formação do coque “verde” de petróleo, conhecidos como precipitação de asfaltenos e reações de policondensação de compostos aromáticos e de polimerização de olefinas. Esses mecanismos são influenciados pela qualidade da carga e pelas condições do processo nas unidades de coqueamento retardado, principalmente, tempo e temperatura. O primeiro mecanismo compreende a precipitação de asfaltenos presentes no resíduo de vácuo, formando um coque com estrutura irregular amorfa, com ligações cruzadas e maior quantidade de metais (principalmente Ni e V) e S. O outro mecanismo de formação do coque baseia-se nas reações de policondensação de compostos aromáticos e de polimerização de

¹ Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, (2002), John Wiley & Sons, pp. 351-362.

² Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, (1996).

³ Al-Haj-Ibrahim, H., Morsi, B. I., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 1835-1840.

²⁵ Badie, E. http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf

²⁶ Quelhas, A. D. *et al. in: N. I. Brasil et al. Processamento de petróleo e gás. LCT* (2012) pp. 48-63.

⁷ Gary, J. H., Handwerk, G. E., *Coking and thermal processes*, Marcel Dekker Inc. (2001) pp. 67-92.

olefinas, obtendo-se um produto de melhor qualidade, com uma rede cristalina ordenada e poucas ligações cruzadas (material anisotrópico).²⁷⁻²⁸

A qualidade do coque “verde” de petróleo é influenciada pelo teor de impurezas, tais como Ni, V e S. Estas impurezas tendem a se concentrar em coques com elevada razão entre os átomos de carbono e de hidrogênio, compreendendo os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos policondensados. A concentração de impurezas faz que o coque seja classificado como: *shot coke*, coque esponja e coque agulha, determinando a sua aplicabilidade.²⁹⁻³⁰ O *shot coke* é obtido do resíduo de vácuo com teores, relativamente, elevados de metais, de S e de asfaltenos (> 13% em massa). É usado na indústria cimenteira e em termoelétricas como combustível de baixo nível de exigência em termos de contaminantes. O coque esponja pode ser classificado como de grau combustível e de grau ânodo. O primeiro é obtido a partir do resíduo de vácuo que possui teores médios de metais e altos teores de S e de asfaltenos, e é utilizado como combustível nas indústrias siderúrgicas, de papel e celulose e de cimento. O segundo é obtido a partir do resíduo de vácuo com baixos teores de metais, de S e de asfaltenos, e é empregado como matéria-prima na produção de coque calcinado. A produção desse tipo de material acontece sob temperaturas elevadas (1095 a 1260 °C), para que ocorra a redução de compostos voláteis para níveis inferiores a 0,5%. Esse tipo de coque é utilizado na fabricação de ânodos na indústria de alumínio.^{1,7,31} A produção do coque agulha é feita a partir de um óleo rico em hidrocarbonetos aromáticos, contendo baixos teores de metais e de asfaltenos, e é usado na produção de eletrodos de grafite para a indústria siderúrgica.^{7,26}

Os requisitos de qualidade do coque de petróleo são definidos pelo poder calorífico, teor de matéria volátil e teores de contaminantes.^{26,32} A quantidade de contaminantes varia de acordo com as características do petróleo original, abrangendo os teores de cinzas, S e metais (principalmente de Ni e V).⁴⁻⁶ Elevadas

²⁷ Speight, J. G., *Korean Journal of Chemical Engineering* 15 (1998) 1-8.

²⁸ Quelhas, A. D. *et al. in: N. I. Brasil et al. Processamento de petróleo e gás. LCT* (2012) pp. 118-132.

²⁹ Sawarkar, A. N. *et al. Canadian Journal of Chemical Engineering* 85 (2007) 1-24.

³⁰ Ellis, P. J., Paul, C. A., Tutorial: Delayed Coking Fundamentals, New Orleans (1998) pp. 1-20.

¹ Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, (2002), John Wiley & Sons, pp. 351-362.

⁷ Gary, J. H., Handwerk, G. E., *Coking and thermal processes*, Marcel Dekker Inc. (2001) pp. 67-92.

³¹ Quelhas, A. D. *et al. in: N. I. Brasil et al. Processamento de petróleo e gás. LCT* (2012) pp. 23-47.

²⁶ Quelhas, A. D. *et al. in: N. I. Brasil et al. Processamento de petróleo e gás. LCT* (2012) pp. 48-63.

³² Birghila, S., *et al. Romanian Journal of Physics*. 56 (2011) 976-982.

concentrações de S e de metais no coque de petróleo exercem efeitos danosos sobre catalisadores utilizados em processos industriais, principalmente por modificar sua seletividade.^{1,7} Também provocam sérios problemas durante a queima do coque, como escoriações e incrustações na câmara de combustão.⁸ A quantidade de S no coque de petróleo varia, normalmente, de 0,3 a 1,5% (m/m) e pode atingir valores mais altos, de até 8%, levando, conseqüentemente, à maior formação de SO_x quando queimado, causando sérios problemas ambientais.¹ As impurezas metálicas no coque de petróleo, como Ni e V, são indesejáveis na produção de alumínio, pois catalisam reações de oxidação do carbono, levando a um alto consumo na célula de eletrólise.³² Portanto, o teor de S e de metais no coque de petróleo é um fator determinante para a escolha do processo o qual o coque vai ser empregado.^{1,7}

2.2 Decomposição de coque de petróleo

O teor de contaminantes no coque de petróleo é um dos requisitos que afeta diretamente sua qualidade e, esse é um fator decisivo para as aplicações industriais. Nesse contexto, torna-se necessária a determinação de metais e S no coque de petróleo. Todavia, a maioria das técnicas instrumentais empregadas para a determinação elementar demanda que uma etapa prévia de decomposição da amostra seja empregada, de modo a obter uma solução compatível com a técnica de determinação escolhida.

A etapa de decomposição de amostras torna-se ainda mais difícil quando se tratam de amostras petroquímicas, pois essas apresentam, em sua composição, estruturas resistentes ao ataque ácido (ex. resinas e asfaltenos).³³ O grau de dificuldade em decompor um material tende a aumentar em decorrência da redução da razão entre carbono e hidrogênio. Cabe destacar que, as amostras oriundas das frações de alta massa molecular, obtidas do processo de refino do petróleo,

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

¹ Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, (2002), John Wiley & Sons, pp. 351-362.

⁷ Gary, J. H., Handwerk, G. E., *Coking and thermal processes*, Marcel Dekker Inc. (2001) pp. 67-92.

⁸ Vassileva, C. *et al. Comptes Rendus De L'Academie Bulgare Des Sciences* 63 (2010) 129-136.

³² Birghila, S., *et al. Romanian Journal of Physics*. 56 (2011) 976-982.

³³ Rana, M. S. *et al. Fuel* 86 (2007) 1216-1231.

geralmente, apresentam esta característica.³⁴ Com esse intuito, a seguir serão abordados trabalhos voltados para o desenvolvimento de métodos de decomposição de amostras de coque de petróleo e de frações de petróleo de alta massa molecular para posterior determinação de metais e S por técnicas espectrométricas e cromatográficas.

A decomposição por via seca, seguida da dissolução das cinzas residuais em ácidos inorgânicos, tem sido o método mais utilizado para decomposição de amostras de coque de petróleo para posterior determinação de metais por espectrofotometria³⁵, AAS^{5,36} e ICP OES⁴. Luzyanina *et al.*³⁵ avaliaram a determinação de V por espectrofotometria após a decomposição de coque de petróleo empregando a combustão por via seca como método de preparo de amostra. Nesse método, foi colocado até 5 g de coque de petróleo em um cadinho de platina e aquecido em forno mufla a 650 °C, até a eliminação completa da matéria orgânica. Após, a cinza residual foi misturada com Na₂CO₃ e KNO₃, seguida da fusão na temperatura de 900 a 950 °C, por 30 min. A mistura foi solubilizada com 80 mL de água quente, filtrada e ajustado o volume final para 100 mL. Um método semelhante para decomposição de coque de petróleo por via seca foi descrito por Zamilova *et al.*³⁶ Nesse trabalho, os autores avaliaram a viabilidade do uso do método de combustão via seca para decomposição de coque de petróleo e a subsequente determinação de Cr, Fe, Mn e V, por AAS. Nesse método 0,5 g de coque de petróleo foram incinerados em um cadinho de platina, a 850 °C. A cinza obtida foi dissolvida com uma solução de HNO₃ e o volume final foi completado com água para 25 mL. O método de preparo de amostra por via seca, apesar de possuir elevada eficiência de decomposição, é geralmente moroso, suscetível a contaminação e/ou perdas de analitos por volatilização, principalmente por se tratar de um método de decomposição em sistema aberto.¹⁵

Outro método de preparo de amostra que pode ser empregado para decomposição de coque de petróleo é a decomposição por via úmida. Esse método de decomposição pode ser feito empregando sistemas abertos ou fechados, sob aquecimento convencional ou pelo uso de radiação micro-ondas. A decomposição

³⁴ Lamble, K. J., Hill, S. J. *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

³⁵ Luzyanina, L. I. *et al. Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 15 (1979) 917-919.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

³⁶ Zamilova, L. M. *et al. Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 21 (1985) 643-646.

¹⁵ Magalhães, C. E. C. *et al. in: F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras, CENA/USP* (2008) 184-251.

por via úmida em sistema aberto é muito utilizado para a decomposição ou dissolução de amostras orgânicas e inorgânicas. Esse método proporciona o uso de maiores massas de amostra com relativa elevada frequência de análise, além de utilizar equipamentos e materiais, relativamente, baratos.¹⁸ López e Mónaco¹⁶ empregaram a decomposição por via úmida em sistema aberto para as amostras de frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas de petróleo, para posterior determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, S, Sr, V e Zn, por ICP OES. Cerca de 0,2 g de resinas, 0,3 g de hidrocarbonetos aromáticos e 0,6 g de hidrocarbonetos saturados foram pesados e adicionados a 15 mL da mistura de H₂SO₄ e HNO₃ concentrados, na proporção de 3:1. As amostras foram submetidas ao aquecimento a 150 °C. Para a decomposição das frações de hidrocarbonetos saturados foram necessárias 2 h de aquecimento, enquanto que para as frações de hidrocarbonetos aromáticos e resinas foram necessárias 5 h. As soluções obtidas da decomposição das amostras foram avolumadas com água a 25 mL.¹⁶ O método de decomposição por via úmida em sistema aberto apresenta a desvantagem do uso de temperaturas, relativamente baixas, tendo em vista que o sistema opera à pressão atmosférica. A temperatura, nesses sistemas acaba sendo restringida pelo ponto de ebulição do ácido empregado, o que leva a uma baixa capacidade de oxidação. Nestas condições, torna-se necessária a utilização de ácidos que apresentam um ponto de ebulição mais elevado, como é o caso do H₂SO₄. Por outro lado, o uso desse ácido inviabiliza a posterior determinação de S.¹⁸ Além disso, para a completa eliminação da matéria orgânica, muitas vezes é necessário empregar volumes, relativamente elevados de ácidos e longo tempo de aquecimento.¹⁶

A decomposição por via úmida em sistemas fechados oferece algumas vantagens em relação aos sistemas abertos. Os sistemas fechados permitem que maiores pressões sejam atingidas durante a decomposição da amostra, e conseqüentemente, elevadas temperaturas podem ser atingidas, resultando no aumento da temperatura de ebulição do reagente empregado, possibilitando uma decomposição mais rápida e eficiente. Porém, o aumento da pressão interna nos frascos de decomposição, se acontecer de forma brusca, pode levar, até mesmo, ao risco de explosões. Uma das alternativas usadas para evitar esse tipo de problema,

¹⁸ Matusiewicz, H. *in*: Z. Mester, R. Sturgeon, *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2003) 193-233.

¹⁶ Lopez, L., Lo Monaco, S., *Fuel* 83 (2004) 365-374.

é limitando a massa de amostra a ser decomposta. Por outro lado, os sistemas fechados apresentam a vantagem de minimizar o risco de contaminação e a perda de espécies voláteis durante a decomposição. Além disso, requerem o uso de menores quantidades de reagentes e menor tempo.¹⁷⁻²⁰

Os métodos de decomposição por via úmida em sistema fechado são classificados, normalmente, como de baixa e de alta pressão. Os sistemas considerados de baixa pressão são limitados para pressões de cerca de 20 bar e temperaturas em torno de 180 °C. Em sistemas de alta pressão, a temperatura pode exceder os 300 °C e a pressão pode ser superior a 70 bar.¹⁸ O aquecimento desses sistemas pode ser feito de modo convencional (bloco digestor com aquecimento por meio de resistência elétrica) ou por radiação micro-ondas. Os sistemas de decomposição assistida por radiação micro-ondas empregam frequência de 2450 MHz e potência de até 1500 W, possibilitando a digestão em baixa e alta pressão.³⁷⁻

³⁸ Os frascos utilizados nos sistemas de decomposição devem ser transparentes a radiação micro-ondas, não apresentar porosidade, ter elevada pureza e resistência à temperatura e pressão empregadas. Esses recipientes são feitos de materiais de PTFE (politetrafluoretileno), PFA (perfluorcalcoxi), TFM[®] (PTFE quimicamente modificado) e quartzo (sílica fundida). Os frascos de quartzo permitem o uso de temperaturas e pressões de até 280 °C e 80 bar, respectivamente, condições relativamente mais elevadas em relação aos outros materiais.³⁸

Zhang *et al.*¹¹ aplicaram a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, em sistema fechado de baixa pressão, para posterior determinação de Fe, Si e V em coque de petróleo por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. Nesse método foram utilizados 50 mg de coque de petróleo com 2,5 mL de HNO₃ concentrado (68%). O programa de aquecimento utilizado empregou potência e pressão máximas de 425 W e 0,8 MPa, respectivamente, durante 60 min. A exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaios de recuperação e pela comparação com os resultados obtidos

¹⁷ Smith, F. E., Arsenault, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

¹⁸ Matusiewicz, H. *in*: Z. Mester, R. Sturgeon, *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2003) 193-233.

¹⁹ Kingston, H. M., Jassie, L. B., *Analytical Chemistry* 58 (1986) 2534-2541.

²⁰ Knapp, G., Maichin, B., Baumgartner, U., *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 220-222.

³⁷ Nóbrega, J. A. *et al.* *Talanta* 98 (2012) 272-276.

³⁸ Nogueira, A. R. A. *in*: F. J. Krug, *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP (2008) 276-318.

¹¹ Zhang, J., *et al.* *Petroleum Science and Technology* 25 (2007) 443-451.

após a decomposição das amostras por via úmida, em sistema aberto com aquecimento convencional. Os limites de detecção (LD) obtidos para Fe, Si e V foram de 22, 40 e 52 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados das recuperações obtidas para Fe, Si e V após a decomposição por via úmida empregando aquecimento convencional foram entre 90 e 107%, enquanto que, utilizando a decomposição assistida por radiação micro-ondas, as recuperações foram de 96 e 105%. Segundo os autores, a combinação da decomposição por via úmida empregando aquecimento por radiação micro-ondas, em sistema fechado, com a determinação dos analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas foi mais eficiente para decomposição de coque de petróleo, o que minimizou as interferências da matriz durante a etapa de determinação e, permitiu que recuperações quantitativas dos analitos fossem obtidas.¹¹

O método de preparo de amostra por via úmida, empregando o sistema HPA (*High Pressure Asher*, Anton Paar, Graz, Áustria) que opera em alta pressão (130 bar) e alta temperatura (320 °C), foi proposto para a decomposição de petróleo e posterior determinação de Ni e V por ICP OES. Aproximadamente 0,4 g de amostra foi colocado em um frasco de quartzo (90 mL), na presença de 6 mL de HNO₃ concentrado e submetido ao aquecimento durante 30 min, a 280 °C. A solução final obtida apresentou baixo teor de carbono residual (RCC), possivelmente, devido às condições drásticas de decomposição aplicadas (HNO₃ concentrado, elevada temperatura e pressão).³⁹

Outro método de preparo de amostra bastante empregado para decomposição de matrizes com alta quantidade de carbono é a MIC. Esse método foi proposto por Barin⁴⁰ com objetivo de combinar as vantagens dos métodos de combustão em sistemas fechados (bomba de combustão e frasco de combustão de Schöniger) com àquelas da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.⁴⁰ O método de decomposição por MIC baseia-se na combustão da amostra utilizando frascos de quartzo pressurizados com oxigênio e aquecimento com radiação micro-ondas. A amostra, na forma de um comprimido, é colocada na base de um suporte de quartzo sobre um disco de papel filtro, umedecido com 50 μL

¹¹ Zhang, J., *et al. Petroleum Science and Technology* 25 (2007) 443-451.

³⁹ Anton Paar, Application Note, Graz, Áustria, pp. 1-2.

⁴⁰ Barin, J. S., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2003).

de solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} (iniciador da combustão). O suporte com a amostra é inserido no frasco de quartzo contendo, geralmente, 6 mL de uma solução absorvedora para retenção dos analitos. Após, os frascos são fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de O_2 e submetidos ao programa de aquecimento com o emprego de radiação micro-ondas (1400 W por 5 min).⁴⁰⁻⁴³ Os frascos de quartzo utilizados na decomposição por MIC são os mesmos empregados no sistema comercial para a MAWD.

Na literatura, existem trabalhos empregando a decomposição por MIC para decomposição de diversos tipos de matrizes, incluindo amostras biológicas⁴², fármacos⁴⁴, elastômeros⁴⁵ e amostras petroquímicas^{9-10,46-48}. Mello *et al.*⁴⁷ propuseram esse método para a decomposição de coque de petróleo para subsequente determinação de S por ICP OES. Para a decomposição por MIC foram avaliados os parâmetros como massa de amostra (100 a 500 mg), solução absorvedora (H_2O ; H_2O_2 0,1 a 5%; e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,01 a 0,10 mol L^{-1}) e a necessidade do uso de uma etapa de refluxo após a combustão da amostra. As condições selecionadas foram: 500 mg de amostra, etapa de refluxo de 5 min e solução absorvedora de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol L^{-1} . A exatidão da MIC foi avaliada pela decomposição de CRM de coque de petróleo (NIST 2709), em que se atingiu concordância próxima a 100% com relação aos valores certificados. Os valores obtidos para S após decomposição por MIC e determinação por ICP OES foram comparados com os valores obtidos pela determinação por cromatografia de íons (IC). Além disso, as amostras também foram decompostas por MAWD com posterior determinação de S por ICP OES. Os valores obtidos nesses ensaios não apresentaram diferenças significativas. As soluções obtidas da decomposição de coque de petróleo por MIC resultou em soluções com RCC abaixo de 0,7%, sendo adequadas para a determinação de S por ICP OES e IC.⁴⁷

⁴⁰ Barin, J. S., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2003).

⁴¹ Flores, E. M. D. *et al.* *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

⁴² Mesko, M. F. *et al.* *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

⁴³ Flores, E. M. M. *et al.* *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

⁴⁴ Barin, J. B., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2007).

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

¹⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁴⁵ Moraes, D. P. *et al.* *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁴⁶ Pereira, J. S. F. *et al.* *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

⁴⁷ Mello, P. D. *et al.* *Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.

⁴⁸ Pereira, J. S. F. *et al.* *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.

Pereira *et al.*¹⁰ também aplicaram o método de MIC para a decomposição de coque de petróleo para posterior determinação de cloreto por IC. Foram avaliadas massas de 100 a 500 mg, H₂O; H₂O₂ 0,02 a 0,9 mmol L⁻¹; Na₂CO₃ 5 a 25 mmol L⁻¹ e (NH₄)₂CO₃ 10 a 100 mmol L⁻¹ como soluções absorvedoras e o uso de uma etapa de refluxo. A eficiência de decomposição de coque de petróleo por MIC foi avaliada pela determinação RCC e, foram obtidos valores abaixo de 1%. A exatidão foi avaliada baseando-se em ensaios de recuperação e mediante a decomposição de CRMs de carvão (BCR 181, *Coking coal*; NIST 1632b e 1632c, *Trace elements in coal - bituminous*). Para todas as soluções absorvedoras estudadas foram obtidas recuperações superiores a 97 e 99%, sem e com o uso de uma etapa de 5 min de refluxo, respectivamente. Os resultados obtidos da decomposição dos CRMs apresentaram concordância acima de 98% com os valores de referência certificados, utilizando água como solução absorvedora e uma etapa de 5 min de refluxo. Destacam-se neste trabalho, os baixos valores de brancos obtidos durante a decomposição por MIC e o relativamente baixo limite de quantificação (LQ) por IC (3,8 µg g⁻¹).

2.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta

Sistemas com o uso da radiação ultravioleta (UV) foram, inicialmente, utilizados para a oxidação do carbono orgânico dissolvido em amostras líquidas, como água e efluentes, para posterior determinação de metais, N e P.⁴⁹ Esse método emprega frascos abertos, que operam à pressão atmosférica e temperaturas relativamente baixas (65 a 90 °C), para evitar perdas de espécies voláteis e evaporação das soluções de digestão. Nesse método utilizam-se pequenas quantidades de reagentes em relação aos métodos convencionais de decomposição por via úmida, minimizando a contaminação da amostra e a diluição da solução final, resultando em menores LDs.^{17,49-51}

¹⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁴⁹ Golimowski, J., Golimowska, K. *Analytica Chimica Acta* 325 (1996) 111-133.

⁵⁰ Bizzi, C. A. *et al.* *Analytical Methods* 2 (2010) 734-738.

⁵¹ Capelo-Martinez, J. L. *et al.* *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 23 (2004) 331-340.

Na decomposição por radiação UV podem ser adicionados reagentes que facilitam a oxidação da matéria orgânica em solução aquosa, tais como, H_2O_2 , HNO_3 , O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e outros.^{49,52} Os reagentes oxidantes mais utilizados no métodos de decomposição por radiação UV são o HNO_3 e H_2O_2 .^{49,53-55} O HNO_3 é um ácido forte com alto poder oxidante, em solução aquosa e na presença de radiação UV os íons nitrato geram radicais hidroxilas (HO^\bullet).⁴⁹ O H_2O_2 também contribui para a formação de HO^\bullet sob a ação da radiação UV e gera água como produto final. Os radicais hidroxilas gerados durante o processo fotoquímico iniciam e propagam reações em cadeia de oxidação da matéria orgânica, a fim de liberar o analito da matriz.^{49,52,56}

Como esse método utiliza sistemas abertos e opera em temperaturas relativamente baixas, a eficiência da decomposição depende da concentração de carbono orgânico dissolvido na matriz, da turbidez da solução, da concentração do reagente oxidante e, ainda, do pH da solução, podendo variar de poucos minutos a várias horas de irradiação para obter a completa oxidação da matéria orgânica.^{49,57} Assim, esse método é, normalmente, limitado para matrizes muito simples, com baixa quantidade de matéria orgânica.

O emprego da radiação UV foi proposto por Florian e Knapp²¹, como método de preparo de amostra, visando acelerar o processo de degradação do carbono orgânico dissolvido, reduzir a evaporação do solvente e evitar perdas de analitos por volatilização. Esse método baseia-se no uso de uma lâmpada de descarga sem eletrodo, posicionada no interior do frasco de quartzo e ativada por radiação micro-ondas. Essas lâmpadas não exigem uma fonte de alimentação conectada por fio, o que facilita a associação da decomposição assistida por radiação UV com a decomposição assistida por radiação micro-ondas, em sistema fechado. Esse sistema possibilitou o uso de temperaturas acima do ponto de ebulição da solução utilizada. Nesse sistema, foi empregado uma lâmpada para emissão de radiação UV com bulbo de quartzo e preenchida com vapor de Cd (1 mg) em baixa pressão (4 mbar Ar), com emissão predominante em 228 nm. Para aumentar a absorção da

⁴⁹ Golimowski, J., Golimowska, K. *Analytica Chimica Acta* 325 (1996) 111-133.

⁵² Bendicho, C *et al.* *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010) 681-691.

⁵³ Brandao, G. C. *et al.* *Analytical Methods* 4 (2012) 855-858.

⁵⁴ Dash, K. *et al.*, *Microchemical Journal* 98 (2011) 312-316.

⁵⁵ Manjusha, R. *et al.* *Food Chemistry* 105 (2007) 260-265.

⁵⁶ Costa, A. C. S. *et al.* *in:* F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras. CENA/USP (2008) 141-183.

⁵⁷ Florian D., Dissertation, Technical University, Graz, Austria (2000).

²¹ Florian, D., Knapp, G., *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.

energia da radiação micro-ondas pelo sistema, os autores desenvolveram uma antena, que é constituída por uma pequena folha de Mo posicionada no topo da lâmpada, recoberta com quartzo para evitar o contato entre o metal e a solução da amostra e conectado a um fio de W. O fio de W estabiliza a conexão entre a folha de Mo e o bulbo de quartzo, ocorrendo à liberação da descarga elétrica no interior da lâmpada. Esse sistema desenvolvido por Florian e Knapp²¹ está apresentado na Figura 1.

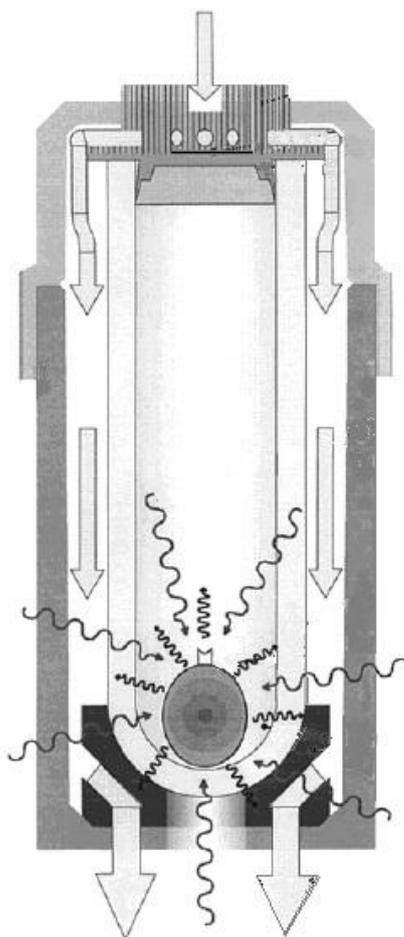


Figura 1. Sistema desenvolvido por Florian e Knapp²¹ para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta.

O método empregando radiação micro-ondas e ultravioleta foi, inicialmente, aplicado para a decomposição de 75 mg de um CRM de leite em pó desnatado, dissolvido em 7 mL de água com 1 mL de H₂O₂ (30%), 0,05 mL de HNO₃ (69,5%) e 0,05 mL de HCl (37%). O sistema reacional foi aquecido por 30 min (250 a 280 °C), sob pressão de 72 bar. Considerando o fator de diluição, a concentração inicial de

²¹ Florian, D., Knapp, G., *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.

carbono presente na amostra foi de, aproximadamente, 4000 mg L^{-1} , a qual foi eficientemente decomposta pelo método proposto reduzindo a concentração de carbono para 40 mg L^{-1} . Após a decomposição, foi feita a determinação de Ca, Cu, Fe e Pb por ICP OES, obtendo-se concordância superior a 96% em relação aos valores certificados.²¹ Esse sistema é disponível comercialmente e os frascos utilizados são os mesmos empregados na MAWD. Como mostra Figura 2, para o posicionamento da lâmpada de emissão de radiação UV no frasco de quartzo, é utilizado um anel de PTFE colocado na parte inferior do frasco e outro na parte superior da lâmpada, para evitar danos a mesma durante a etapa de decomposição da amostra.⁵⁸

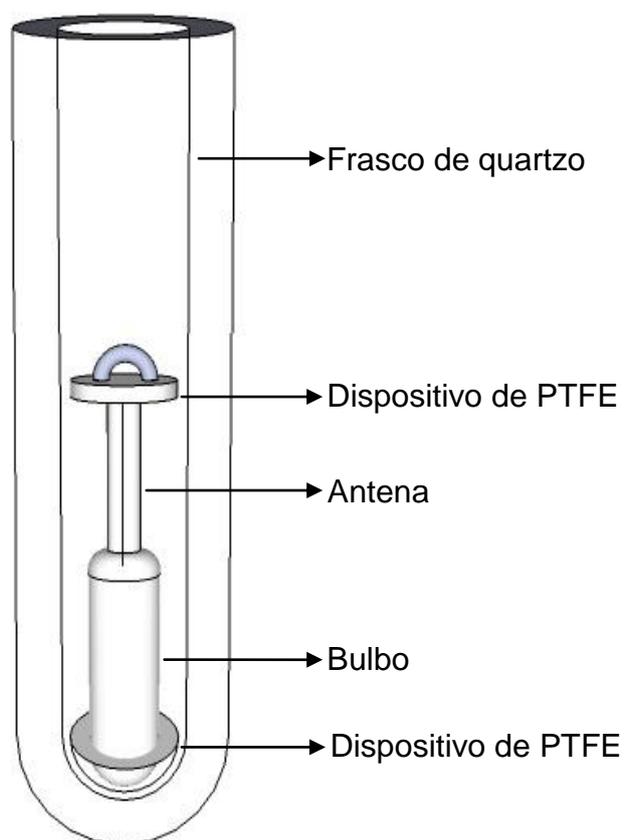


Figura 2. Sistema comercial para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, com uma lâmpada de emissão de radiação UV inserida no frasco de quartzo. Adaptado da Anton Paar.⁵⁸

²¹ Florian, D., Knapp, G., *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.

⁵⁸ Anton Paar, Product Information, Graz, Austria, pp. 1-4.

Limbeck²³ utilizou o método de decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, sistema comercializado pela empresa Anton Paar⁵⁸, para decomposição da matéria orgânica em águas, combinado com injeção em fluxo para determinação de Pd por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). As amostras de água possuíam, inicialmente, um teor de matéria orgânica na ordem de 12 mg L⁻¹. O programa de aquecimento utilizado baseou-se em duas etapas: uma rampa de 15 min até atingir a potência selecionada, seguida de 15 min de aquecimento. Foi avaliado o uso de potências de 500 a 1000 W, com e sem a utilização de H₂O₂ e com o uso de HCl nas concentrações de 0,25 a 250 mmol L⁻¹. Com o uso de potências elevadas (1000 W), a temperatura atingida durante a decomposição foi maior e, ocorreu maior redução no teor de matéria orgânica. A adição de H₂O₂ resultou na redução do teor de matéria orgânica para valores similares aos resultados obtidos com a utilização de 1000 W de potência, mesmo com o uso de 500 W. O autor também concluiu que, o aumento da concentração da solução de HCl no processo de decomposição aumentou a recuperação do Pd.²³

Recentemente, o método de MW-UV-AD foi empregado por Pereira²⁴ para a decomposição de amostras de petróleo para posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS. Nesse trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros: massa de amostra, concentração de HNO₃ e volume de H₂O₂. Inicialmente foram utilizados 350 mg de amostra de petróleo (com adição de elementos terras raras na concentração de 0,1 µg g⁻¹), e foram avaliadas as concentrações de HNO₃ 3 a 14 mol L⁻¹ e o volume de H₂O₂ (1 a 4 mL). Com o uso de HNO₃ 5 mol L⁻¹ e concentrações maiores, foram obtidas recuperações superiores a 94% para os elementos terras raras. Além disso, o uso de volumes crescentes de H₂O₂ (1 a 3 mL) e HNO₃ 5 mol L⁻¹ (concentração final) aumentou a acidez residual e resultou em valores similares de RCC. Também foi constatado que o uso de HNO₃ de 3 mol L⁻¹ com 4 mL de H₂O₂ foram adequadas para a decomposição de 350 mg de petróleo. Porém, para massas de 400 e 500 mg foi necessário usar concentrações de HNO₃ de 4 mol L⁻¹ com 4 mL de H₂O₂, obtendo RCC de 9% e acidez residual de 41% com recuperações de 102 a 105% para os elementos terras raras. Esta condição também

²³ Limbeck, A., *Analytica Chimica Acta* 575 (2006) 114-119.

⁵⁸ Anton Paar, Product Information, Graz, Austria, pp. 1-4.

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

foi aplicada para decomposição de petróleo sem a utilização da lâmpada de emissão de radiação UV. Foi observado, pelo aspecto das soluções, que a eficiência de decomposição foi significativamente superior com a utilização da lâmpada de emissão de radiação UV quando, comparado aos ensaios sem a lâmpada, onde não ocorreu a decomposição completa da amostra de petróleo.²⁴

Bizzi²² estudou o método de MW-UV-AD com emprego de H₂O₂, O₂ e solução diluída de HNO₃ para a decomposição de amido de batata, cloridrato de imipramina e leite em pó desnatado, para determinação de metais por ICP OES (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Mn, Na e Zn) e por ICP-MS (Cd, Co e Pb). A otimização do método de decomposição foi feita utilizando 100 mg de amostra e 15 mL de solução. Inicialmente, foi avaliada a utilização de H₂O₂ (2 mL), O₂ (20 bar) e a associação de ambos com o uso de 100 µL de HNO₃ concentrado. Os ensaios foram feitos sem e com a utilização da lâmpada de emissão de radiação UV. A maior eficiência de decomposição foi obtida com a associação de HNO₃, H₂O₂ e O₂, com lâmpada de emissão de radiação UV apresentando RCC de 3,8%. Após esses estudos iniciais, a condição com menor valor de RCC foi avaliada sob as seguintes condições: tempo de decomposição aumentado para 60 min; decomposição com modo de circulação de ar no nível “3” durante a etapa de aquecimento; decomposição com HNO₃ e HCl (mistura de 100 µL de cada ácido); e decomposição sem a adição de ácido (somente H₂O e H₂O₂ ou O₂). Foi possível aumentar a eficiência de decomposição das amostras com o aumento do programa de aquecimento e com a utilização da passagem forçada de ar na parte externa dos frascos durante a etapa de aquecimento. Além disso, o aumento do programa de aquecimento e a passagem forçada de ar na parte externa dos frascos possibilitaram a decomposição das amostras sem a utilização de ácidos. A exatidão do método foi avaliada pela decomposição de CRMs de leite em pó (BCR 151) e músculo bovino (NIST 8414) e subsequente determinação dos analitos por ICP OES e ICP-MS, obtendo valores concordantes com os valores de referência certificados para todos os elementos determinados.²²

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

²² Bizzi, C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2012).

2.4 Determinação de metais e S em coque de petróleo

A determinação de metais e S em coque de petróleo pode ser feita pela análise direta de sólidos (com o mínimo de tratamento prévio da amostra) e por sistemas que exigem uma etapa de decomposição da amostra.^{4-6,47} A análise direta de sólidos não necessita da decomposição da amostra, o que a torna uma vantagem perante as técnicas de determinação que requerem que a amostra esteja em solução. Além disso, a análise direta de sólidos proporciona a obtenção de menores LDs, mesmo empregando pequenas quantidades de amostra. Ainda, o uso da análise direta de sólidos, minimiza os riscos de contaminação, pois requer mínima manipulação da amostra e o emprego de pequenas quantidades de reagentes, diminuindo a geração de resíduos.⁵⁹

Considerando-se a necessidade do monitoramento dos contaminantes em baixas concentrações no coque de petróleo, Bizzi *et al.*⁶⁰ propuseram, recentemente, um sistema de espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem direta de sólidos (SS-FF-AAS) para a determinação de Mn e Ni. A amostra de coque de petróleo (cerca de 60 mg) foi inserida na cela de quartzo na forma de um comprimido. A calibração foi feita com uma solução de referência aquosa sobre comprimidos de grafite de alta pureza. Os limites de detecção foram 0,6 e 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mn e Ni, respectivamente. Os resultados obtidos apresentaram concordância superior a 96% em comparação com resultados obtidos por ICP OES e ICP-MS após decomposição das amostras por MAWD e por MIC. A exatidão foi avaliada usando CRM de carvão e de coque de petróleo, obtendo-se concordância superior a 96% para ambos os analitos. Dessa forma, o sistema SS-FF-AAS mostrou ser uma boa alternativa para determinação de Mn e Ni em coque de petróleo, possibilitando até 9 determinações por hora, com precisão e exatidão satisfatórias.⁶⁰ Em análise direta de sólidos a calibração pode ser feita com soluções de referência, porém, alguns trabalhos empregam CRMs. Entretanto, muitos CRMs não possuem

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

⁴⁷ Mello, P. D. *et al. Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.

⁵⁹ Fleckenstein, J., *et al. in: U. Kurfürst, Solid Sample Analysis. Springer Berlin Heidelberg* (1998) pp. 319-388.

⁶⁰ Bizzi, C. A. *et al. Microchemical Journal* 96 (2010) 64-70.

homogeneidade assegurada para massas pequenas (geralmente < 100 mg) e podem não estar disponíveis comercialmente ou serem de difícil aquisição.¹³⁻¹⁴

Ademais, a determinação de metais e S em coque de petróleo pode ser feita por ICP OES. Esta técnica é utilizada, normalmente, para amostras em solução, pois o sistema de introdução consiste na nebulização pneumática. Cabe salientar que como a decomposição de amostras sólidas, normalmente, é feita com ácidos inorgânicos e, é importante conhecer a concentração ácida na solução resultante do método de decomposição, pois as soluções com elevado teor ácido podem causar interferências durante a determinação dos analitos. A mudança da viscosidade e da tensão superficial leva a alterações na aspiração e nebulização da solução, enquanto a densidade afeta o transporte do aerosol na câmara de nebulização.⁶¹ Além disso, o elevado teor ácido pode apresentar alteração da quantidade de solução que alcança o plasma, e também pode provocar mudanças em suas características térmicas.⁶¹⁻⁶⁴

Fernández *et al.*⁶⁴ estudaram o efeito da concentração de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ na determinação de V por ICP OES. Nesse estudo foram monitoradas as linhas atômicas e iônicas em função da variação das condições operacionais do ICP OES. As concentrações dos ácidos foram variadas num intervalo de 0 a 2 mol L⁻¹. Os parâmetros operacionais do plasma, como vazão do gás de nebulização e potência de radiofrequência foram mantidos em 0,75 L min⁻¹ e 1080 W (condição 1), 0,95 L min⁻¹ e 910 W (condição 2) e 1,00 L min⁻¹ e 910 W (condição 3), respectivamente. Nas condições 2 e 3, o sinal referente as linhas iônicas foram fortemente diminuídas pelo efeito das concentrações de HNO₃ e HCl, enquanto para as linhas atômicas o efeito foi menos pronunciado. O efeito da concentração do H₂SO₄ acarretou a redução do sinal, tanto para as linhas iônicas como para as linhas atômicas, para todas as condições avaliadas. Nesse estudo, foi observado que em condições menos robustas do plasma, a interferência do ácido é mais acentuada para as linhas iônicas que para as linhas atômicas do vanádio.⁶⁴

¹³ Oliveira, E., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.

¹⁴ Nomura, C. S.; Oliveira, P. V. *in*: F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras, CENA/USP (2008) 104-121.

⁶¹ Todolí, J. L., Mermet, J. M., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 895-929.

⁶² Stepan, M. *et al.* *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 443-453.

⁶³ Dennaud, J., *et al.* *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 101-112.

⁶⁴ Fernandez, A. *et al.* *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 217-221.

O carbono residual na solução final do método de decomposição é outro fator que pode influenciar na geração e no transporte do aerosol, bem como nas características do plasma em espectrometria de emissão atômica.⁶⁵ Grindlay *et al.*⁶⁵ avaliaram o efeito do carbono na resposta do sinal analítico para várias linhas atômicas e iônicas de 20 elementos (Al, Ag, Ar, As, Ba, C, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, Se e Fe) por ICP OES. Para isso, estudaram a influência de diferentes fontes de carbono (glicerol, ácido cítrico e biftalato de potássio), condições experimentais (tais como taxa de introdução de amostra, vazão do gás de nebulização e potencial de radiofrequência), transporte e característica do aerosol no sistema de introdução de amostra, as condições de excitação no plasma e de intensidade de emissões de várias linhas atômicas e iônicas. Os resultados mostraram que o efeito do carbono não depende da fonte de carbono. Todavia, torna-se mais crítica quanto maior for a quantidade de carbono que chega até o plasma. O efeito de matriz relacionado ao carbono depende da energia de excitação, ionização e da linha selecionada para o elemento. Para minimizar essa interferência, os autores recomendaram que ambas as soluções, de amostras e de padrões, devem possuir mesma quantidade de carbono.⁶⁵ No entanto, quando os digeridos possuem diferentes concentrações de carbono residual torna-se inviável preparar soluções de referência com a mesma concentração de carbono, uma vez que é necessário preparar uma curva para cada concentração desse elemento.

Mello *et al.*⁹ propuseram o método de MIC para a decomposição de resíduo de destilação atmosférico e resíduo de destilação a vácuo com objetivo de determinar, simultaneamente, Ni, V e S por ICP OES. Nesse trabalho, foi investigada a massa de amostra, a pressão de oxigênio, o tipo e a concentração da solução absorvedora e também o uso da etapa de refluxo. Materiais certificados e decomposição por MAWD foram utilizados para verificar a exatidão do método. Os resultados mostraram que uma solução HNO₃ 2 mol L⁻¹ foi o meio adequado para absorção dos analitos após a combustão da amostra, e esta concentração ácida mostrou-se compatível com a técnica de determinação. A determinação simultânea de Ni, V e S foi feita por ICP OES, na configuração da vista axial, utilizando nebulizador pneumático do tipo *cross-flow* e câmara de nebulização de duplo passo.

⁶⁵ Grindlay, G. *et al.* *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

O método mostrou-se eficiente para decomposição de massas relativamente altas de amostra (500 mg), sem resultar em pressões muito elevadas durante a combustão (pressão ≤ 45 bar). A solução final apresentou baixos valores de RCC (0,7%) e, não foram observadas interferências causadas pelo carbono residual. Os valores de Ni, V e S (determinação por ICP OES), após decomposição por MIC usando uma solução absorvedora de HNO_3 2 mol L^{-1} e uma etapa de 5 min de refluxo foram concordantes com os valores certificados e com os valores encontrados por MAWD.⁹

2.5 Determinação de metais e S em coque de petróleo empregando métodos recomendados pelas normas ASTM D 5056-02, 5600-98 e 6376-99

A determinação de metais e S em coque de petróleo pode ser feita empregando os métodos descritos em normas oficiais da ASTM. Essas normas envolvem métodos de decomposição de amostra por via seca para posterior determinação por AAS⁵ e ICP OES⁴ e, também, a análise direta da amostra por WDXRF⁶.

A metodologia descrita na norma ASTM D 5056-02, abrange a determinação de Al, Ca, Fe, Na, Ni, Si e V por AAS em coque de petróleo após decomposição por via seca. Nesse método, a amostra é cominuída e peneirada até tamanho de partícula inferior a $75 \mu\text{m}$. Após, a amostra é seca até massa constante na temperatura de 110 a 115 °C, por aproximadamente 8 h. Em seguida, cerca de 10 g de amostra são adicionados a um cadinho de platina e a combustão da amostra ocorre em uma mufla, a 525 °C. Essa temperatura é mantida até a completa remoção de toda a matéria orgânica. As cinzas residuais são solubilizadas em $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sob aquecimento em forno mufla, a 925 °C, durante cerca de 10 min ou até fusão da mistura. O resíduo obtido é dissolvido na solução de HCl (5%) e, posteriormente, é feita a determinação de metais por AAS.⁵

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, (2002).

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

Outra metodologia oficial para a determinação de metais em coque de petróleo é descrito na norma ASTM D 5600-98, na qual preconiza a determinação de Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Ti, V e Zn por ICP OES. A etapa de preparo de amostra envolve o mesmo procedimento previsto na norma ASTM D 5056-02. Entretanto, utiliza-se 5 g de amostra e as etapas de calcinação e de solubilização com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ocorrem em temperaturas maiores, de aproximadamente 700 °C e 1000 °C, respectivamente. Na solução final, obtida pela dissolução do resíduo na solução de HCl (5%), é feita a determinação de metais por ICP OES. Com esse método é possível determinar Ni e V na faixa de concentração de 3 a 220 e de 2 a 480 mg kg^{-1} , respectivamente.⁴

A análise direta de contaminantes em coque de petróleo pode ser feita conforme a norma ASTM D 6376-99.⁶ Essa metodologia abrange a determinação direta de S e metais (Al, Ca, Fe, Mn, Na, Ni, Si, Ti, e V) por WDXRF. Nesse método, a amostra é cominuída, peneirada até tamanho de partícula inferior a 75 μm e seca até massa constante, na temperatura de, aproximadamente, 110 °C. Em seguida, a amostra é prensada na forma de um comprimido, adequado para ser irradiado com raios-X. A determinação dos analitos ocorre pela excitação desses na amostra, seguida pela emissão de radiação com comprimentos de onda característicos, que são separados e detectados por um espectrômetro. As intensidades das medidas de raios-X são convertidas em concentração do elemento mediante o uso de uma equação de calibração proveniente da análise de um material de referência. O intervalo das concentrações aplicadas para Ni, V e S correspondem a faixa de 20 a 500, 20 a 2000 mg kg^{-1} e 0,10 a 7%, respectivamente. Pode ser analisados elementos adicionais em relação aos elementos que constam na metodologia oficial e outras faixas de concentrações, desde que haja disponibilidade de padrões adequados para calibração.⁶

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, (1999).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os instrumentos, reagentes e amostras utilizados nos métodos de preparo de amostra e na determinação de Ni, V e S em coque de petróleo. Também serão descritos os métodos de decomposição por via seca, MIC, MAWD e SRC MAWD empregados no desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são mostrados o procedimento e as condições avaliadas para o método proposto de MW-UV-AD.

3.1 Instrumentação

A decomposição das amostras de coque de petróleo foi feita empregando os métodos de decomposição por via seca, combustão iniciada por micro-ondas, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação e decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta. Os equipamentos utilizados nesses métodos serão citados a seguir:

Para a decomposição por MIC, MAWD e MW-UV-AD foi utilizado um forno de micro-ondas (Multiwave 3000[®], *Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Graz, Áustria), equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL. As condições máximas de pressão, temperatura e potência recomendadas pelo fabricante do equipamento são de 80 bar, 280 °C e 1400 W, respectivamente. Esse equipamento opera com sensores de temperatura e pressão que permitem que essas condições sejam monitoradas durante a decomposição da amostra.

Para o método de decomposição por MW-UV-AD foram utilizadas lâmpadas de descarga sem eletrodos (part number 16847, Anton Paar), preenchidas com vapor de cádmio (1 mg) sob baixa pressão de argônio (4 mbar) com capacidade de emitir radiação no comprimento de onda, predominantemente na região UV, em 228 nm e 326 nm.⁵⁸ Para o posicionamento da lâmpada de emissão de radiação UV no interior do frasco de quartzo foram utilizados dispositivos de PTFE. No método de decomposição por MIC foi utilizado um suporte de quartzo para inserção da amostra no interior do frasco de quartzo, desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da UFSM.⁶⁶

Neste trabalho, também foi feita a decomposição das amostras de coque de petróleo por via úmida assistida por radiação micro-ondas empregando o sistema baseado em câmara única de reação (UltraWAVE[®] SRC, *Microwave Digestion System*, Milestone, Sorisole, Itália). O sistema é equipado com uma câmara de reação de aço inoxidável, revestida com um recipiente de PTFE com capacidade de 1 L, que permite utilizar, simultaneamente, até 15 frascos de decomposição, com capacidade individual de 15 mL. Esse equipamento opera com sensores que

⁵⁸ Anton Paar, Product Information, Graz, Austria, pp. 1-4.

⁶⁶ Mesko, M. F. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2004).

monitoram a temperatura e a pressão na câmara de reação durante a decomposição da amostra. As condições máximas de pressão, temperatura e potência de operação recomendadas pelo fabricante são de 199 bar, 300°C e 1500 W, respectivamente.⁶⁷

Na decomposição das amostras de coque de petróleo por via seca, foram utilizados cadinhos de platina com diâmetro de 4 cm (capacidade para 50 mL) e espessura de 1 mm. O procedimento de decomposição foi feito em um forno mufla (modelo 0913, Jung, Blumenau, Brasil) que possui capacidade de 9 L e opera com temperatura máxima de 1300 °C. Esse equipamento possui sensores que permitem que seja monitorada a taxa de aumento de temperatura e o tempo de permanência à temperatura selecionada.^{24,68}

A determinação de Ni, V e S nas soluções obtidas pelos diferentes métodos de preparo de amostra empregados neste trabalho foi feita por ICP OES, utilizando a vista axial (Optima 4300 DV, PerkinElmer, EUA). O sistema é equipado com nebulizador concêntrico de quartzo (Meinhard tipo A, Golden, EUA), com câmara de nebulização ciclônica de vidro (Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Austrália) e com uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Austrália) com tubo injetor (2,5 mm d.i.). As linhas de emissão selecionadas para as determinações de Ni, V e S foram 231,604 nm, 290,880 nm e 181,975 nm, respectivamente. Esse equipamento também foi utilizado para a determinação de carbono residual nas soluções finais obtidas pelos diferentes métodos de preparo de amostra, para isto, foi selecionada a linha de emissão de 193,030 nm.

Adicionalmente, para a comparação dos resultados, a determinação de Ni e V foi feita por ICP-MS (modelo ELAN® DRC II, PerkinElmer-SCIEX, EUA) utilizando nebulizador concêntrico de quartzo (Meinhard tipo A, Golden, EUA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Austrália) e com uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Austrália) com tubo injetor (2 mm d.i.). Os isótopos monitorados para a determinação de Ni e V foram os de razão m/z 58 e 51, respectivamente.

⁶⁷ Milestone. UltraWAVE Overview. <http://milestonesci.com/product-menu/digestion/ultrawave.html> (2013).

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

⁶⁸ Jung, Manual programador para fornos de laboratório, Forno mufla, Blumenau, Brasil (2008).

Na Tabela 1, estão apresentadas as condições operacionais utilizadas para a determinação de Ni, V, S e C por ICP OES e Ni e V por ICP-MS.

Tabela 1. Condições operacionais para a determinação de Ni, V e S e carbono por ICP OES e de Ni e V por ICP-MS.

Parâmetro	ICP OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência	1450 W	1300 W
Vazão do gás principal (Ar)	15 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹
Vazão de gás auxiliar (Ar)	0,2 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹
Vazão de gás de nebulização (Ar)	0,70 L min ⁻¹	1,08 L min ⁻¹
Câmara de nebulização	Ciclônica	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico	Concêntrico
Vista	Axial	-
Analitos	Linha de emissão*, nm	Isótopos
Ni	231,604 (II)	58
V	290,880 (II)	51
S	181,975 (I)	-
C	193,030 (I)	-
Y	371,029 (II)	-

*(I) linha de emissão atômica e (II) linha de emissão iônica.

Neste trabalho, todos os procedimentos de pesagem foram feitos utilizando uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g. A cominuição das amostras foi feita utilizando um moedor criogênico Spex[®] Certi Prep (modelo 6750, Metuchen, EUA). As amostras de coque de petróleo foram secas em estufa com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/2ND, Vargem Grande Paulista, SP, Brasil). Para o preparo dos comprimidos de coque de petróleo foi utilizada uma prensa hidráulica de aço (*Manual Hydraulic Press 15 Ton*, Specac, Inglaterra), operando à pressão máxima de 15 toneladas.

3.2 Reagentes

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando água destilada, desionizada numa coluna de troca iônica e purificada em um sistema Milli-Q[®] (Milli-Q[®] *Ultrapure Water Purification Systems, Gradient System, Millipore, Billerica, EUA*), apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm. Os ácidos, nítrico concentrado P.A. (65%, 1,4 kg L⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) e clorídrico concentrado P.A. (37%, 1,19 kg L⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha), utilizados nos métodos de decomposição das amostras e no preparo de soluções, foram destilados abaixo de seu ponto de ebulição em sistema de quartzo (duoPUR[®], *Subboiling Distillation System, Milestone, Bergamo, Itália*). Peróxido de hidrogênio 30% (Merck, Brasil) foi utilizado como reagente auxiliar nas decomposições por MW-UV-AD e MAWD, e também adicionado na cavidade para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (SRC MAWD). Na decomposição por via seca, Li₂B₄O₇ P.A. (Merck, Brasil) foi utilizado como fundente. Como iniciador de combustão, na decomposição por MIC, foi preparado uma solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ (ACS, Merck, Brasil).

As soluções de referência utilizadas para a calibração dos ICP OES e ICP-MS para posterior determinação de Ni e V foram preparadas a partir de uma solução de referência multielementar SCP33MS, com concentração de 10,00 ± 0,07 mg L⁻¹ de Ni e 9,94 ± 0,08 mg L⁻¹ de V em HNO₃ 0,7 mol L⁻¹ (SCP Science, Quebec, Canadá). As soluções de referência utilizadas para a calibração do ICP OES para a posterior determinação de S foram preparadas a partir de uma solução de referência monoelementar com concentração de 1003 ± 3 mg L⁻¹ de S em água (Spex CertiPrep[®], EUA).

As soluções de referência utilizadas para determinação de carbono residual por ICP OES foram preparadas a partir de sucessivas diluições de uma solução estoque de carbono, feita pela dissolução de C₆H₈O₇ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) em água. Para assegurar a exatidão das soluções de calibração foi preparada uma solução de carbono, a partir de uma solução de referência 1000 mg L⁻¹ de carbono em H₂O (Spex CertiPrep[®], Metuchen, EUA) com concentração intermediária da curva analítica. A determinação do teor de carbono residual foi feita utilizando a

adição de ítrio a partir de uma solução de $1001,5 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ em HNO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, (Spex CertiPrep[®], Metuchen, EUA), como padrão interno.

Argônio, com pureza de 99,998% (White Martins, Duque de Caxias, Brasil) foi utilizado para formação do plasma, gás de nebulização e gás auxiliar nas determinações feitas por ICP OES e ICP-MS. Além disso, argônio também foi empregado para a pressurização da cavidade do sistema de decomposição por SRC MAWD e para a remoção do CO_2 das soluções obtidas da decomposição de coque de petróleo pelos diferentes métodos de preparo de amostra. Oxigênio, com pureza de 99,6% (White Martins) foi utilizado para pressurização dos frascos no método de decomposição por MIC.

3.3 Amostras e CRM

As amostras de coque de petróleo utilizadas neste trabalho foram doadas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES, Petrobrás) e foram identificadas como coque de petróleo “A”, “B” e “C”.

Primeiramente, as amostras de coque de petróleo foram cominuídas em moinho criogênico até tamanho de partícula $\geq 104 \mu\text{m}$, secas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, em estufa (durante 2 h) e armazenadas em frascos de polipropileno. Os frascos contendo as amostras de coque foram mantidos em dessecador até o momento do uso.

Para a verificação da exatidão dos métodos de decomposição propostos neste trabalho foi utilizado um material de referência certificado de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*).

3.4 Procedimentos de descontaminação

As vidrarias e os demais materiais comuns de laboratório foram descontaminados com HNO_3 10% (v/v) por, pelo menos, 24 h. Os cadinhos de platina, utilizados no método de decomposição por via seca, foram descontaminados com uma solução de HNO_3 10% (v/v) sobre uma chapa de aquecimento a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 min e, posteriormente, foram lavados com água.

Os frascos de quartzo, utilizados nos métodos de decomposição por MAWD, MW-UV-AD e MIC foram descontaminados com 6 mL de HNO₃ concentrado utilizando um programa de aquecimento constituído de uma etapa de 10 min de aquecimento a 1000 W seguido de uma etapa de 20 min de resfriamento. Os dispositivos de PTFE, utilizados para posicionar as lâmpadas de emissão UV, e os suportes de quartzo, empregados no método de decomposição por MIC, foram descontaminados com frascos de quartzo. Após, os dispositivos de PTFE, os suportes e os frascos de quartzo foram lavados com água e secos com ar comprimido.

Os frascos de quartzo, utilizados no método de SRC MAWD, foram descontaminados utilizando 3 mL de HNO₃ concentrado e submetidos ao programa de aquecimento: 10 min a 1500 W, com temperatura máxima de 220 °C, seguidos de, aproximadamente, 20 min de resfriamento. Após o resfriamento, os frascos foram lavados com água e secos com ar comprimido.

As lâmpadas de emissão UV utilizadas no método de decomposição por MW-UV-AD também foram descontaminadas com HNO₃ concentrado em uma chapa de aquecimento. Nesse procedimento de descontaminação, foi utilizado cerca de 250 mL de HNO₃ concentrado para que as lâmpadas ficassem totalmente imersas. A chapa de aquecimento foi mantida a 120 °C, durante 20 min. Após, as lâmpadas de emissão de radiação UV foram removidas do ácido e lavadas com água.

3.5 Decomposição por via seca

Primeiramente, as amostras de coque de petróleo foram decompostas segundo recomendação da norma ASTM D 5600-98⁴. Nesse procedimento, 1 g de amostra foi transferido para o interior de um cadinho de platina, o qual foi aquecido em mufla a 700 °C (taxa de aumento de temperatura de 10 °C min⁻¹) até que toda matéria orgânica fosse removida. Após o resfriamento, foi feita a adição de Li₂B₄O₇ às cinzas residuais, e o cadinho foi, novamente, submetido ao aquecimento, em forno mufla, a temperaturas de 1000 °C durante, aproximadamente, 15 min. O resíduo final obtido foi dissolvido em uma solução de HCl 20% (v/v) e mantido sob

⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, (2003).

agitação e aquecimento durante, aproximadamente, 10 min a 120 °C. Posteriormente, a solução foi transferida para frascos de polipropileno e o volume foi completado para 20 mL. A determinação de Ni e V foi feita por ICP OES.

3.6 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Para a decomposição das amostras de coque de petróleo empregando o método de MIC, foram preparados comprimidos com, aproximadamente, 250 mg de amostra.¹⁰ O comprimido foi posicionado sobre a base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de uma solução de NH₄NO₃ (6 mol L⁻¹). Posteriormente, o suporte foi inserido no frasco de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora (HNO₃ 4 mol L⁻¹). Após, os frascos foram fechados, fixados no rotor e pressurizados com 20 bar de O₂, durante 1 min. O rotor, com os frascos pressurizados, foi colocado no interior do forno de micro-ondas e o programa de aquecimento foi aplicado conforme pode ser observado na Tabela 2. Após o término do programa de decomposição, as soluções obtidas foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas com água a 30 mL. A determinação de Ni e V foi feita por ICP-MS e a determinação de Ni, V e S foi feita por ICP OES.⁹

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MIC.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível da exaustão
1	1400	0	5	1
2*	0	-	20	2

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar.

*Etapa de resfriamento.

¹⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

3.7 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Para a decomposição das amostras de coque de petróleo por via úmida assistida por radiação micro-ondas, foram pesados cerca de 250 mg de coque de petróleo e adicionados ao frasco de decomposição juntamente com 6 mL de HNO₃ (14,4 mol L⁻¹) e 2 mL de H₂O₂ (30%). Os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao aquecimento por radiação micro-ondas, de acordo com o programa recomendado pelo fabricante⁶⁹, mostrado na Tabela 3. Após o programa de aquecimento, as soluções foram transferidas para os frascos de polipropileno e aferidas a 30 mL. A determinação de Ni, V e S foi feita por ICP OES.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível da exaustão
1	1000	10	40	1
2*	0	-	20	2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar.

*Etapa de resfriamento.

3.8 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação

Para a decomposição de coque de petróleo por SRC MAWD, foram transferidos 100 mg de amostra para o frasco de quartzo, com adição de 5 mL de HNO₃ (14,4 mol L⁻¹) e 2 mL de H₂O₂ (30%). Em seguida, os frascos foram posicionados no suporte, o qual foi fixado no equipamento e introduzido automaticamente na cavidade. A cavidade do equipamento foi fechada e pressurizada com 40 bar de argônio. O programa de aquecimento utilizado está apresentado na Tabela 4. Após a etapa de resfriamento, a solução final foi coletada em frasco de polipropileno e o volume foi aferido a 30 mL, com água. A determinação de Ni, V e S nas soluções finais foram feitas por ICP OES.

⁶⁹ Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, Graz, Austria (2003).

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por SRC MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Temperatura °C
1	1500	5	0	120
2	1500	15	30	270
3*	0	-	-	-

Temperatura máxima: 270 °C, pressão máxima: 199 bar, temperatura para liberação da pressão: 30 °C e taxa de liberação da pressão: 3 bar min⁻¹. *Etapa de resfriamento.

3.9 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta

A avaliação das condições do método MW-UV-AD foi feita empregando diferentes concentrações de solução de HNO₃ e volumes de H₂O₂, utilizados como reagente auxiliar. Estas condições foram avaliadas para diferentes massas de amostra de coque de petróleo.

No método de decomposição por MW-UV-AD, a amostra foi transferida para o frasco de quartzo contendo um dos dispositivos de PTFE da lâmpada. Posteriormente, a lâmpada, já com o outro dispositivo de PTFE, foi inserida no frasco e, por último, foram adicionados 15 mL da solução ácida.

A sequência de adição da amostra e do posicionamento da lâmpada foi mantida igual para todos os testes de avaliação das condições para a decomposição da amostra de coque de petróleo por MW-UV-AD e pode ser observado na Figura 2.

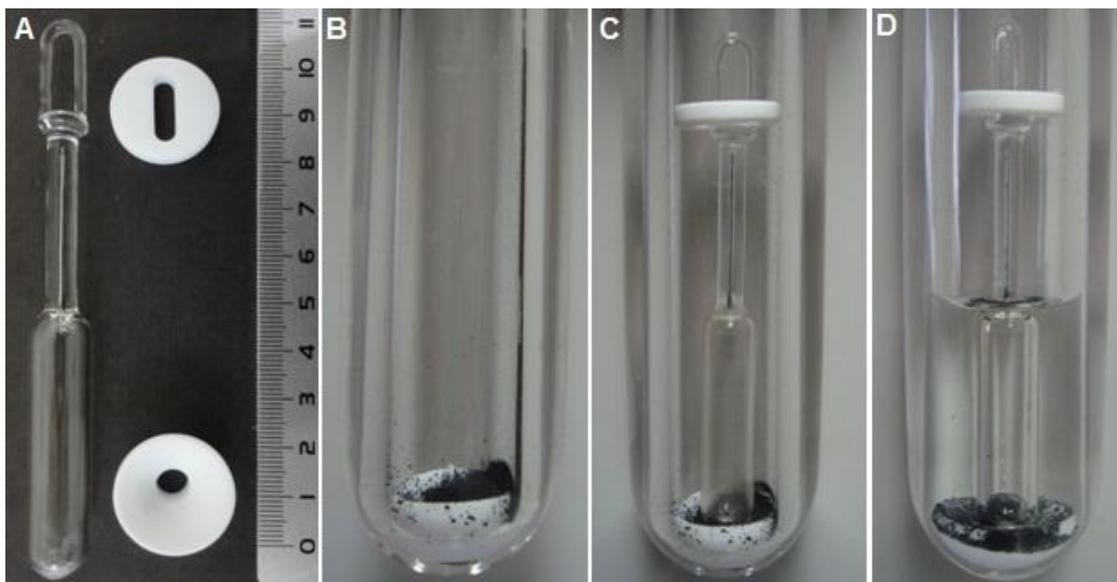


Figura 2. Sequência da adição de amostra e do posicionamento da lâmpada de emissão de radiação UV para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD: (A) lâmpada de emissão de radiação UV e dispositivos de PTFE; (B) dispositivo de PTFE com amostra de coque de petróleo; (C) posição da lâmpada de emissão de radiação UV no interior do frasco de quartzo; e (D) amostra de coque de petróleo, lâmpada de emissão de radiação UV e solução ácida no sistema de decomposição UV.

Após, os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao aquecimento por radiação micro-ondas. O programa de decomposição utilizado foi seguido conforme recomendado no trabalho desenvolvido por Pereira²⁴ para a decomposição de amostras de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS, mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível da exaustão
1	400	10	10	2
2	900	10	10	2
3*	0	-	20	2

Taxa de aumento de pressão: $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máxima: $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máxima: 80 bar.

*Etapa de resfriamento.

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

Conforme recomendado pelo fabricante⁵⁸, a exaustão foi mantida no nível 2, durante o programa de aquecimento. Dessa forma, a temperatura e pressão interna dos frascos durante a etapa de aquecimento, tendem a permanecer menores, fazendo com que a radiação micro-ondas seja mantida irradiando por mais tempo. Além disso, a temperatura durante esta etapa foi controlada em 250 °C para evitar danos aos dispositivos de PTFE.

Inicialmente, foram avaliadas diferentes concentrações de HNO₃ (1, 4, 7, 10, 14,4 mol L⁻¹) utilizando 100 mg de massa de amostra e, mantendo o volume da solução final em 15 mL. Após avaliar as concentrações de HNO₃ foram adicionados diferentes volumes da solução de H₂O₂ (1 e 3 mL), nas menores concentrações de HNO₃ utilizadas (1 e 4 mol L⁻¹).

Posteriormente, foram avaliadas diferentes massas de coque de petróleo (100, 250 e 500 mg) utilizando solução de HNO₃ com e sem H₂O₂. Esses parâmetros foram avaliados tanto na presença como na ausência da lâmpada de emissão de radiação UV durante a etapa decomposição. Cabe ressaltar que a concentração e o volume de HNO₃ não foram alterados com a adição de H₂O₂, já que a diluição do ácido foi feita com o próprio H₂O₂ e o volume foi completado com água purificada até 15 mL. Para todos os estudos citados anteriormente, após o término do programa de decomposição as soluções resultantes foram transferidas para os frascos de polipropileno e, aferidas com água até 30 mL. A determinação de Ni, V e S nas soluções finais obtidas após o estudo da concentração da solução de HNO₃, do volume do H₂O₂, da massa de amostra e do uso das lâmpadas de emissão UV foi feita por ICP OES.

Adicionalmente, com base nos estudos feitos anteriormente a melhor condição foi escolhida e o método foi aplicado para a decomposição das demais amostras de coque de petróleo. Ainda, a exatidão do método MW-UV-AD foi avaliada, pela decomposição CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) e a posterior determinação de Ni, V e S foi feita por ICP OES e Ni e V por ICP-MS.

A eficiência de decomposição de coque de petróleo por via seca, MIC, MAWD, MW-UV-D e SRC MAWD foi avaliada pela determinação do RCC nas

⁵⁸ Anton Paar, Product Information, Graz, Austria, pp. 1-4.

soluções finais. Para a determinação de carbono residual por ICP OES, foi utilizado ítrio (1 mg L^{-1}) como padrão interno, na concentração final de 1 mg L^{-1} . O branco, as soluções de referência utilizadas na calibração e as amostra foram purgadas com argônio durante 2 min antes da determinação, para a remoção do CO_2 dissolvido.

Na Figura 3 estão mostrados os métodos de preparo de amostra utilizados neste trabalho. Além disso, estão mostradas, de forma resumida, as etapas de avaliação do método proposto por MW-UV-AD para a decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES e ICP-MS.

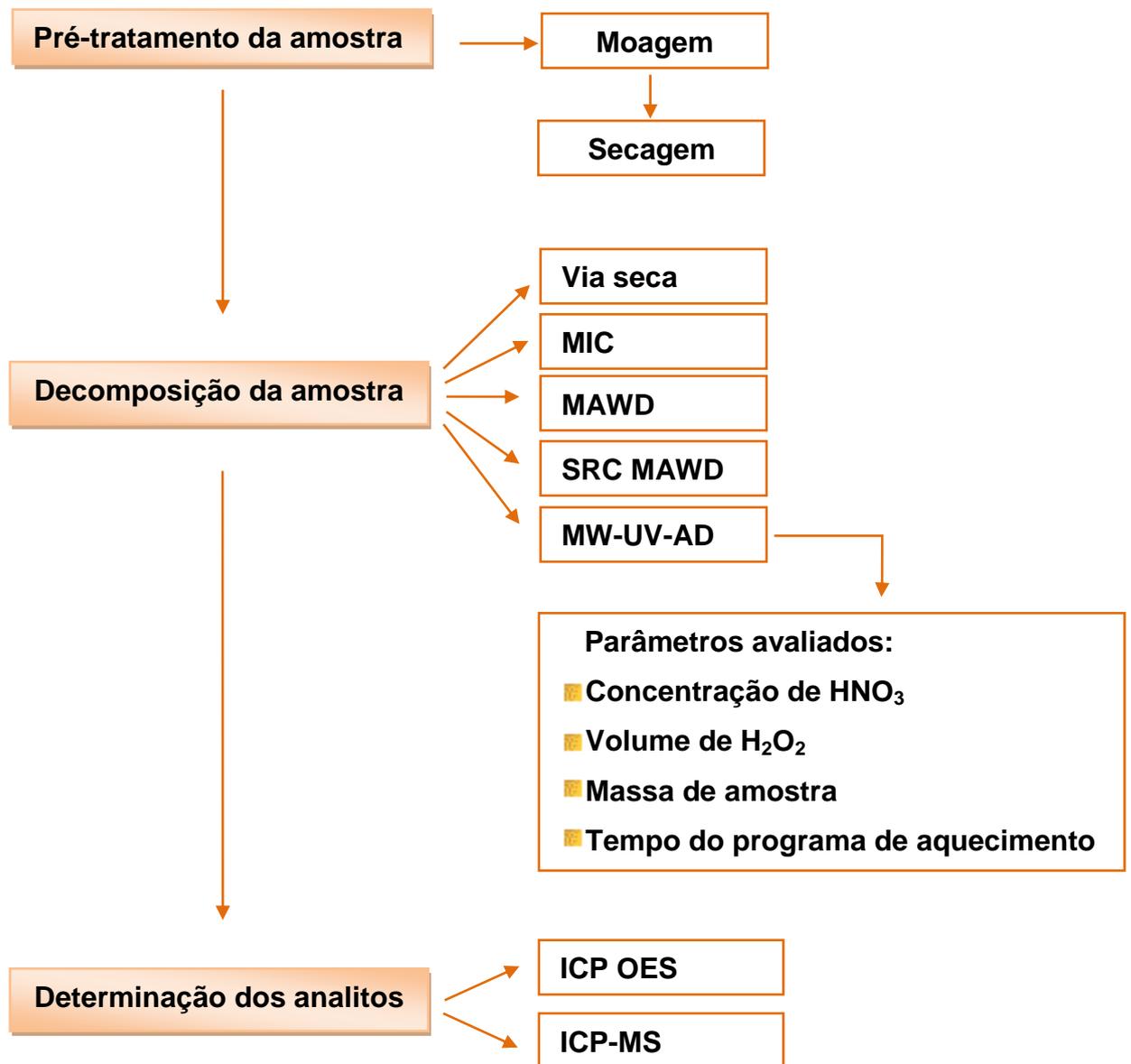
Determinação de Ni, V e S em coque de petróleo

Figura 3. Etapas de avaliação do método proposto para a decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos por ICP OES para Ni, V e S após decomposição das amostras de coque de petróleo por via seca, MIC, MAWD e SRC MAWD. Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as condições avaliadas no método de MW-UV-AD: concentração de HNO₃, volume de H₂O₂, massa de amostra e tempo do programa de aquecimento. Na parte final, serão mostrados os resultados obtidos para Ni, V e S por ICP OES e ICP-MS para as amostras de coque de petróleo “A”, “B” e “C” e CRM de coque de petróleo após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.

4.1 Estudos iniciais e análise de coque de petróleo após a decomposição por via seca, MIC, MAWD e SRC MAWD

Inicialmente, a amostra “A” foi escolhida, aleatoriamente, para ser utilizada nos estudos de avaliação das condições do método de decomposição proposto por MW-UV-AD. Além disso, a decomposição da amostra “A” foi feita por via seca (ASTM D 5600-98), MIC, MAWD e por SCR MAWD, para avaliar a concentração de Ni, V e S presentes. A determinação dos analitos foi feita por ICP OES.

4.1.1 Decomposição por via seca

A decomposição de coque de petróleo “A” foi feita de acordo com o método descrito na norma ASTM D 5600-98 (item 3.5 *Materiais e Métodos*). Porém, devido a pouca quantidade de amostra disponível, houve a necessidade de reduzir a massa empregada. Assim, a massa de amostra e o volume de reagentes utilizados em todas as etapas da decomposição, foram reduzidos, proporcionalmente cinco vezes com relação às condições recomendadas na norma ASTM D 5600-98. Para a decomposição por esse método foi utilizado cerca de 1 g de amostra de coque de petróleo e levado ao aquecimento a 700 °C durante 2 h, em um forno mufla. Após esta etapa, observou-se a existência de resíduo da amostra no interior do cadinho, indicando que a decomposição não havia sido completa. Desta forma, os cadinhos foram mantidos à mesma temperatura por mais 60 min, onde foi obtida a decomposição completa da matriz. Após o resfriamento dos cadinhos, foi adicionado cerca de 0,1 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sobre a amostra calcinada e a mistura foi aquecida à temperatura de 1000 °C por cerca de 20 min. O resíduo foi dissolvido em 5 mL de HCl 20% e mantido sob aquecimento e agitação constante por cerca de 10 min. A solução resultante foi transferida para frascos de polipropileno e aferida a 20 mL com água. Ao final desta etapa, a amostra de coque de petróleo “A” foi totalmente decomposta e a solução final obtida apresentou valores de RCC menores que 0,1%. Os resultados obtidos para Ni e V por ICP OES após a decomposição da amostra de coque “A” por via seca estão mostrados na Tabela 6.

4.1.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

A decomposição da amostra de coque de petróleo “A” foi feita, também, por MIC, baseando no método proposto por Mello *et al.*⁹. Nesse procedimento, 250 mg de amostra foram prensados na forma de comprimido e posicionados sobre a base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com NH_4NO_3 . Posteriormente, o suporte com a amostra foi inserido no frasco de decomposição contendo 6 mL de HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora. Após o programa de aquecimento (ver item 3.6, *Materiais e Métodos*), as soluções foram transferidas para frasco de polipropileno e aferidas a 30 mL com água. Essas soluções obtidas da decomposição por MIC apresentaram RCC menor que 1%.

Para a avaliação da exatidão do método de MIC foi feita a decomposição do CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*). Os resultados obtidos para Ni, V e S por ICP OES após a decomposição da amostra de coque “A” e CRM por MIC estão mostrados na Tabela 6. Além disso, a determinação de Ni e V nas soluções obtidas após a decomposição da amostra de coque “A” e CRM por MIC também foi feita empregando a técnica de ICP-MS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

4.1.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

A amostra de coque de petróleo “A” também foi decomposta por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Para tanto, aproximadamente 250 mg de amostra foram transferidos para o interior do frasco de decomposição, seguido da adição de 6 mL de HNO_3 (14,4 mol L^{-1}) e de 2 mL de H_2O_2 (30%). O programa de aquecimento foi utilizado conforme recomendado pelo fabricante do equipamento (item 3.7, *Materiais e Métodos*). As soluções resultantes da decomposição apresentaram coloração amarela e ausência de resíduos sólidos em suspensão, com RCC inferior a 20%.

A avaliação da exatidão do método de decomposição por MAWD foi feita pela decomposição de CRM de coque de petróleo (*NIST 2718 Green Petroleum Coke*)

⁹ Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

utilizando as mesmas condições de decomposição aplicada para a amostra de coque “A”. Os resultados obtidos para Ni, V e S após análise por ICP OES estão mostrados na Tabela 6.

4.1.4 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação

A decomposição da amostra de coque de petróleo “A” também foi feita por SRC MAWD. Para isto, foram transferidos 100 mg de amostra “A” para um frasco de quartzo, com adição de 5 mL de HNO₃ (14,4 mol L⁻¹) e 2 mL de H₂O₂ (30%). A temperatura e pressão máximas atingidas durante o programa de aquecimento (item 3.8, *Materiais e Métodos*) foram de 270 °C e 110 bar, respectivamente. Após a etapa de resfriamento, a solução resultante apresentou valores de RCC menores que 1%. Assim como para os demais métodos, a avaliação da exatidão foi feita pela decomposição do CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) por SRC MAWD, utilizando as mesmas condições empregadas para a amostra “A”. Os resultados obtidos para Ni, V e S por ICP OES após a decomposição da amostra de coque “A” e do CRM por SRC MAWD estão mostrados na Tabela 6. A determinação de Ni e V nas soluções obtidas após a decomposição da amostra de coque “A” e CRM por SRC MAWD também foi feita empregando a técnica de ICP-MS. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 6. Concentração (média e desvio padrão, µg g⁻¹, n=3) de Ni, V e S por ICP OES na amostra de coque de petróleo “A” e CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*), após a decomposição por via seca (ASTM D 5600-98), MIC, MAWD e SCR MAWD.

Métodos de decomposição	Coque de petróleo “A”, µg g ⁻¹			NIST 2718*, µg g ⁻¹		
	Ni	V	S	Ni	V	S
Via seca**	145 ± 6	200 ± 8	< 19	-	-	-
MIC	148 ± 2	196 ± 4	7470 ± 120	140 ± 5	295 ± 3	45470 ± 400
MAWD	150 ± 3	203 ± 2	7260 ± 140	137 ± 2	300 ± 5	44950 ± 420
SRC MAWD	148 ± 5	200 ± 3	7230 ± 130	141 ± 2	304 ± 4	45980 ± 580

*Valor de referência certificado para Ni 139,1 ± 5,8 µg g⁻¹, V 302 ± 10 µg g⁻¹ e S 47030 ± 79 µg g⁻¹.

**Não foi feita a decomposição do CRM de coque de petróleo por via seca.

Conforme pode ser observado na Tabela 6, as concentrações obtidas para Ni e V por ICP OES após a decomposição da amostra de coque de petróleo “A” pelo método descrito na norma ASTM D 5600-98 e pelos demais métodos de decomposição estudados (MIC, MAWD e SRC MAWD) não apresentaram diferença significativa (ANOVA, intervalo de confiança de 95%). Em relação aos resultados obtidos para S por ICP OES, após a decomposição da amostra pelos métodos de MIC, MAWD e SRC MAWD, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, intervalo de confiança de 95%). Entretanto, após a decomposição da amostra por via seca, os valores obtidos para S foram abaixo do LD da técnica de ICP OES. Cabe destacar que, possivelmente, esses resultados inferiores devam-se ao fato que a norma ASTM 5600-98 (decomposição por via seca) não abrange a determinação de S, pois no método de decomposição emprega temperaturas acima de 500 °C em sistema aberto. Nesta temperatura o S pode ser perdido por volatilização e por isso, apresentar valores menores que os obtidos pelos demais métodos de preparo de amostra estudados. É importante salientar que os métodos de decomposição por MIC, MAWD e SRC MAWD utilizam frascos fechados para a decomposição das amostras, o que evita a perda de analitos por volatilização.

Os resultados obtidos para Ni, V e S por ICP OES após decomposição do CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) por MIC, MAWD e SRC MAWD apresentaram concordância superior a 96% com os valores certificados e não apresentaram diferença significativa (ANOVA, intervalo de confiança de 95%). A solução resultante da decomposição do CRM e da amostra de coque de petróleo “A” por via seca, MIC e SRC MAWD apresentaram valores de RCC menores que 1%.

Os resultados obtidos por ICP OES após decomposição da amostra de coque de petróleo “A” por MIC, foram adotados como referência para comparação com os valores obtidos na etapa de otimização do método MW-UV-AD. O método de MIC possibilitou a determinação simultânea de Ni, V e S por ICP OES, com o uso de soluções ácidas diluídas. Além disso, o método apresentou soluções finais com RCC menores que 1%. Embora os métodos de decomposição por MAWD e SRC MAWD fornecessem resultados semelhantes aos obtidos após a decomposição por MIC, em ambos os métodos de decomposição por via úmida é necessário o emprego de HNO₃ concentrado fazendo que as soluções finais apresentassem um elevado teor

ácido. Além disso, os valores de RCC nas soluções obtidas pela decomposição por MAWD foram de aproximadamente 20%.

4.2 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta

4.2.1 Avaliação das condições de decomposição por MW-UV-AD

Neste método de preparo de amostra, foram utilizadas lâmpadas de emissão de radiação UV combinada com a radiação micro-ondas, em sistema fechado, para a decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. Para avaliação das condições experimentais da decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD foram utilizadas soluções de HNO₃ nas concentrações de 1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹ e foi avaliado o uso de H₂O₂ (30%, 1 e 3 mL), como reagente auxiliar, visando aumentar a eficiência de decomposição. Foram avaliadas massas de amostra de 100 a 500 mg. Em todos os experimentos, a adição da amostra e o posicionamento da lâmpada foram executados do mesmo modo (conforme item 3.9, *Materiais e Métodos*). O programa de aquecimento foi seguido conforme recomendado no trabalho desenvolvido por de Pereira²⁴ com tempo total de 60 min, incluindo a etapa de resfriamento. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno e foi feita a determinação de Ni, V e S por ICP OES. Os valores obtidos foram comparados com os valores de referência (obtidos pela decomposição por MIC e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES). O RCC presente na solução final obtida após a decomposição do coque de petróleo por MW-UV-AD foi determinado por ICP OES e, relacionado com o carbono inicial presente na amostra de coque de petróleo. O teor de carbono inicial na amostra de coque de petróleo foi de 78% (obtido por análise elementar).

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

4.2.2 Avaliação do programa de aquecimento para decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD

O programa de micro-ondas baseou-se em três etapas, *i)* rampa de 10 min a 400 W e 10 min de permanência, *ii)* rampa de 10 min a 900 W e 10 min de permanência, e *iii)* 20 min a 0 W, para resfriamento. Por motivo de segurança, segundo recomendações do fabricante⁵⁸ do forno de micro-ondas, o sistema de exaustão foi mantido no nível 2 e com a temperatura máxima de 250 °C durante a etapa de decomposição das amostras. Os valores de temperatura, pressão e potência durante o programa de aquecimento para a decomposição de 100 mg de coque de petróleo “A” utilizando HNO_3 14,4 mol L⁻¹ podem ser observados na Figura 4.

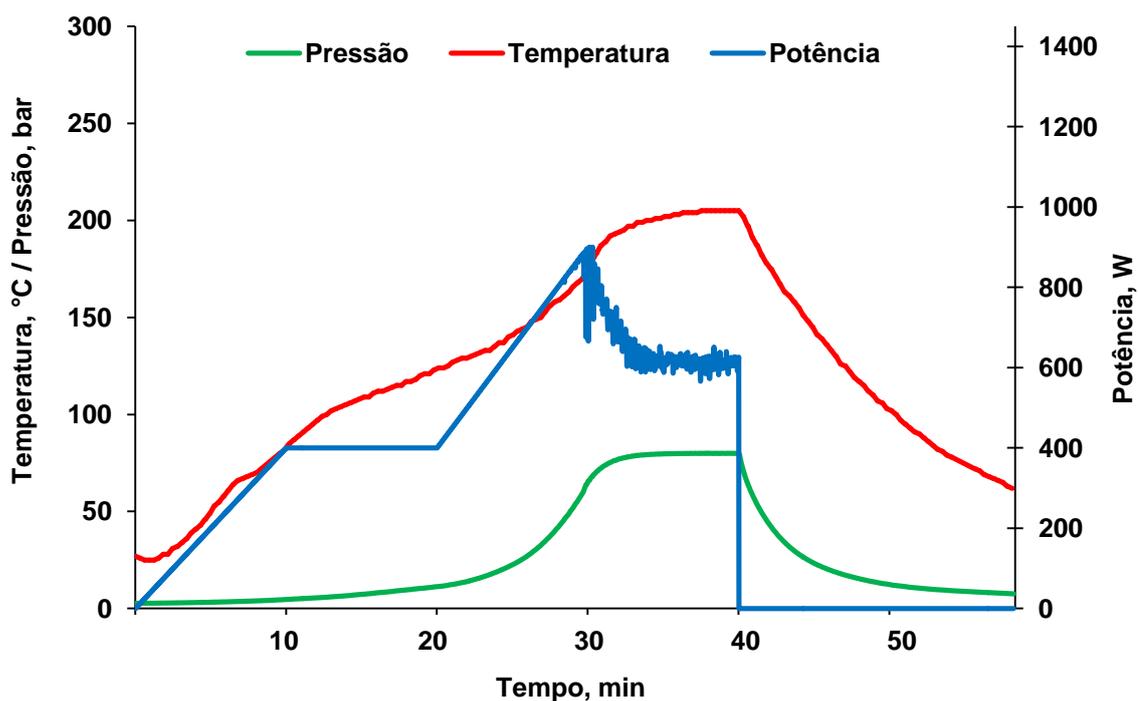


Figura 4. Perfil da temperatura, pressão e potência durante o programa de decomposição de 100 mg de coque de petróleo “A” utilizando HNO_3 14,4 mol L⁻¹, com exaustão no nível 2.

Conforme pode ser observado na Figura 4, no tempo de, aproximadamente, 30 min de aquecimento, a potência da radiação micro-ondas foi reduzida de 900 W para aproximadamente 600 W, devido ao aumento da pressão interna dos frascos

⁵⁸ Anton Paar, Product Information, Graz, Austria, pp. 1-4.

gerado durante a decomposição da amostra (aproximadamente 70 bar). Apesar dessa redução de potência, não foi observada a interrupção da irradiação de micro-ondas durante a etapa de decomposição. Esse programa de aquecimento foi adotado para os testes posteriores.

4.2.3 Avaliação da concentração da solução de HNO₃

Para a decomposição por MW-UV-AD foram avaliadas diversas soluções de HNO₃, visto que esse método permite a utilização de ácidos diluídos para a decomposição de amostras sólidas sem comprometer a eficiência de decomposição.^{22,24} Neste estudo foram utilizados 100 mg da amostra de coque de petróleo “A” para avaliar o uso das soluções de HNO₃ nas concentrações de 1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹. A concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e o RCC, após a decomposição utilizando as soluções de HNO₃ de 1 a 14,4 mol L⁻¹ está apresentada na Figura 5.

²² Bizzi, C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2012).

²⁴ Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

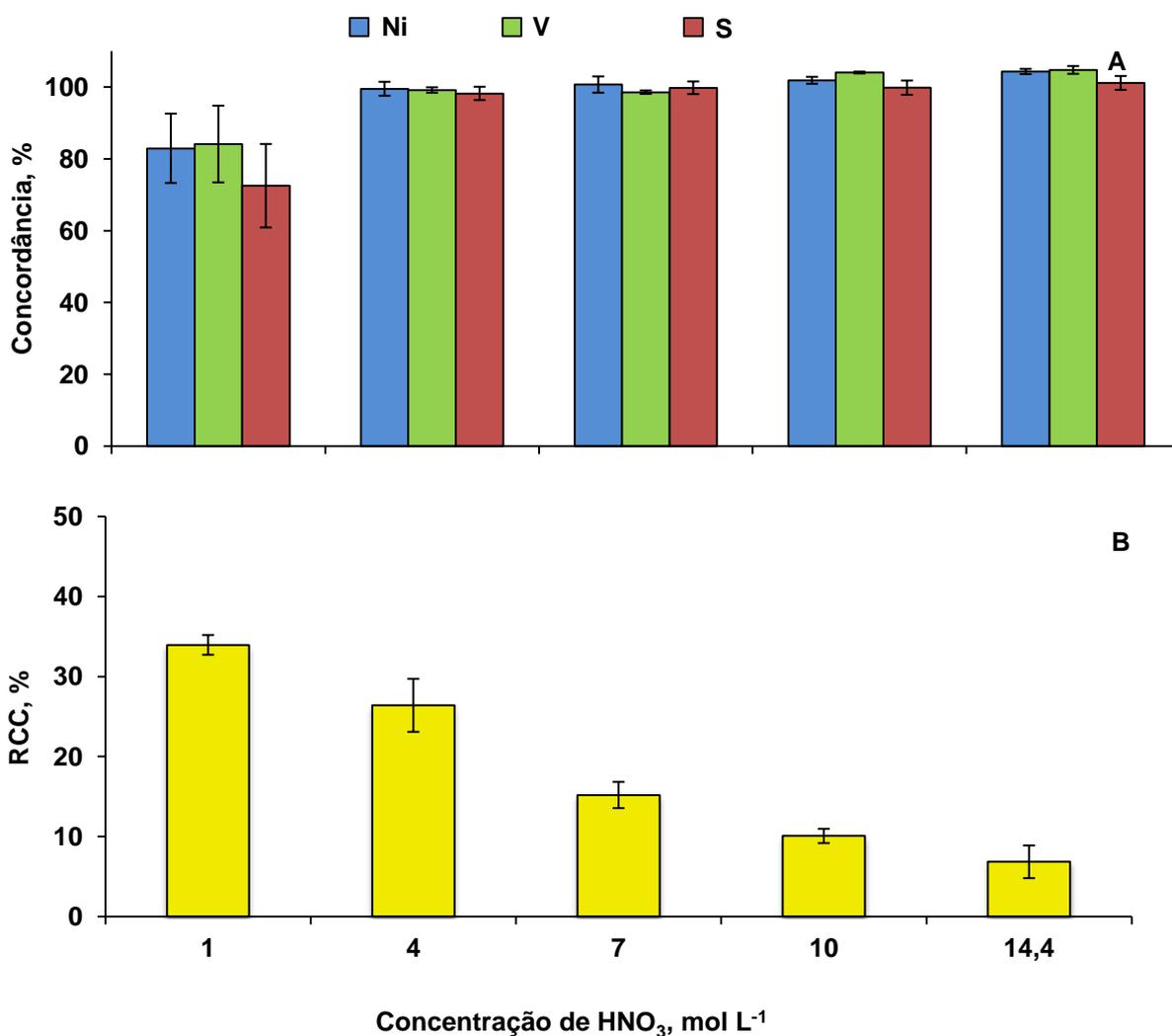


Figura 5. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono de residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO₃ 1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹. Determinação por ICP OES, n = 3.

Os resultados obtidos para Ni, V e S após a decomposição por MW-UV-AD utilizando a solução de HNO₃ de 4 mol L⁻¹ ou concentrações maiores de ácido apresentaram concordância superior a 98% com os valores obtidos após decomposição da amostra de coque de petróleo por MIC. Para a decomposição utilizando HNO₃ 1 mol L⁻¹ a concordância foi inferior a 84% para todos os analitos, e os resultados apresentaram desvios padrão relativos elevados (RSD > 10%). Na Figura 6, pode-se ver o aspecto das soluções resultantes da decomposição da amostra de coque de petróleo “A” utilizando diferentes concentrações de HNO₃.

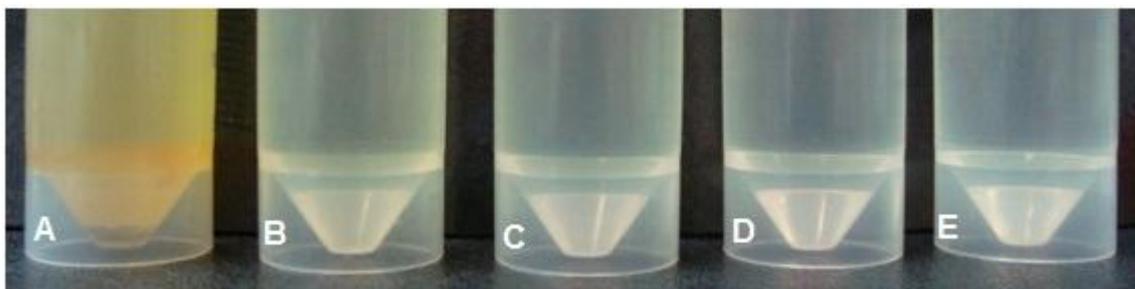


Figura 6. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de HNO_3 (A) 1 mol L^{-1} , (B) 4 mol L^{-1} , (C) 7 mol L^{-1} , (D) 10 mol L^{-1} e (E) $14,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Conforme pode ser observado na Figura 6, as soluções resultantes da decomposição por MW-UV-AD, utilizando soluções de HNO_3 na concentração de 4 mol L^{-1} ou maiores, apresentaram coloração amarelo claro ou incolor. O RCC empregando soluções de HNO_3 4 , 7 , 10 e $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi de $26,4 \pm 3,3$, $15,2 \pm 1,6$, $10,1 \pm 0,9$ e $6,8 \pm 2,0\%$, respectivamente. Enquanto, a solução resultante da decomposição com solução de HNO_3 1 mol L^{-1} apresentou um aspecto amarelado e resíduo de amostra sólida (RCC $> 30\%$).

4.2.4 Avaliação do uso de H_2O_2 como reagente auxiliar na decomposição de coque de petróleo

O uso do H_2O_2 combinado com HNO_3 , é bastante frequente em trabalhos referentes à decomposição de amostras orgânicas por via úmida em sistema fechado, sendo esse, principalmente, empregado para aumentar a eficiência de decomposição da amostra.^{22,70-71} Esta melhora na eficiência pode estar relacionada com a ação oxidante do H_2O_2 sobre a matéria orgânica¹⁸ e, mais recentemente, foi elucidado que o uso de H_2O_2 pode contribuir com o mecanismo de regeneração do HNO_3 diluído²².

Com base nesses trabalhos, a segunda parte deste estudo foi feita para avaliar a influência do H_2O_2 na decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD, utilizando soluções diluídas de HNO_3 com a adição H_2O_2 (30%, 1 ou 3 mL). Para

²² Bizzi, C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2012).

⁷⁰ Wu, S. L. *et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 797-806.

⁷¹ Araújo, G. C. L. *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2121-2132.

¹⁸ Matusiewicz, H. *in: Z. Mester, R. Sturgeon, Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier* (2003) 193-233.

este estudo a decomposição foi feita utilizando 100 mg de coque de petróleo "A" com o uso da solução de HNO_3 1 ou 4 mol L^{-1} e com a adição de 1 ou 3 mL de H_2O_2 (30%). A solução utilizada para a decomposição foi preparada diretamente no frasco de decomposição, utilizando o volume de H_2O_2 para diluir o HNO_3 , para não alterar a concentração e o volume da solução ácida. Na Figura 7 estão apresentados os resultados obtidos após a decomposição da amostra de coque de petróleo "A", utilizando solução de HNO_3 1 mol L^{-1} sem e com a adição de H_2O_2 .

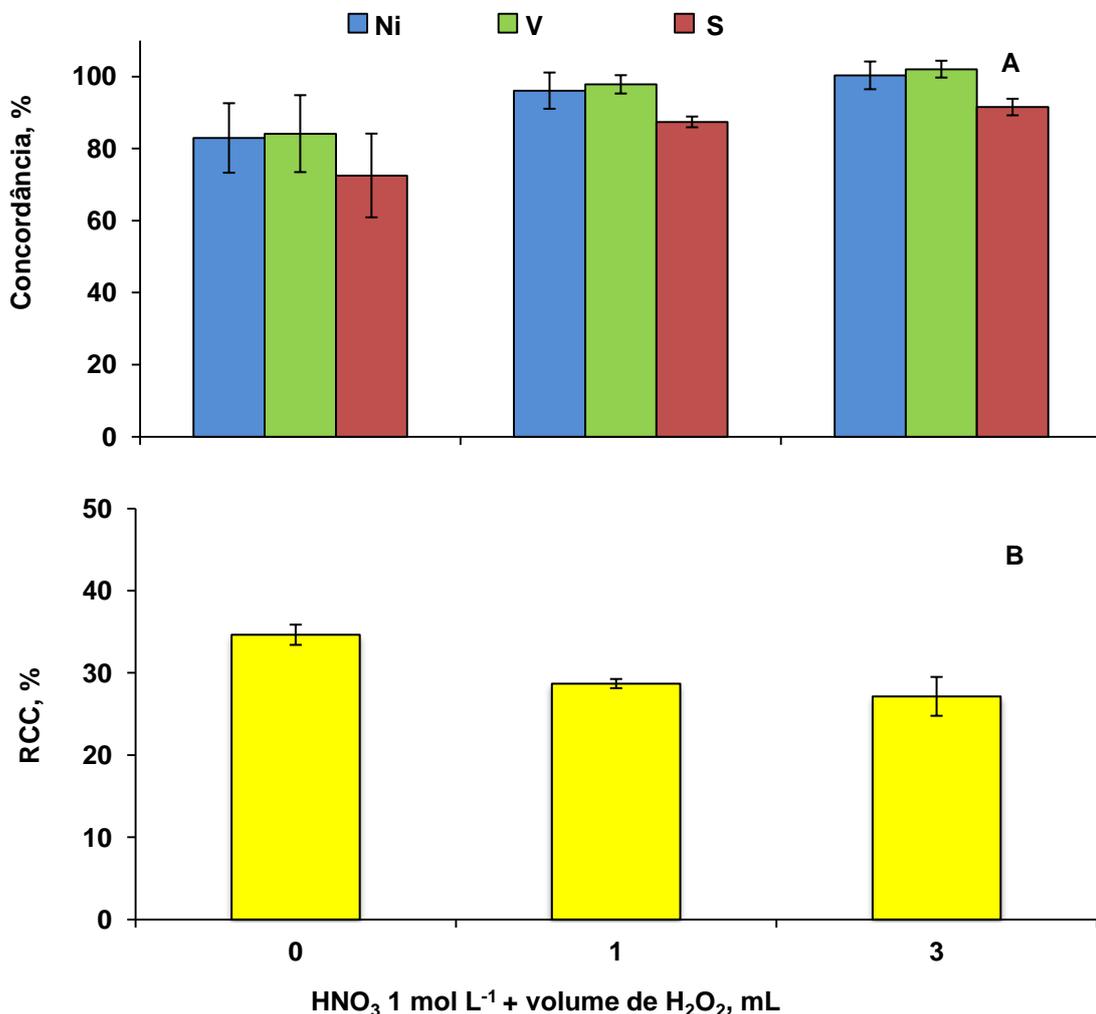


Figura 7. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO_3 1 mol L^{-1} sem e com a adição de H_2O_2 . Determinação por ICP OES, n = 3.

Os resultados obtidos após a decomposição da amostra de coque de petróleo "A" por MW-UV-AD, utilizando solução de HNO_3 1 mol L^{-1} com a adição de H_2O_2 apresentaram concordância superior em relação aos valores obtidos pela decomposição sem a adição de H_2O_2 . Para a decomposição empregando solução de HNO_3 1 mol L^{-1} com o uso 1 mL de H_2O_2 a concordância para Ni e V foi 96 e 98%, respectivamente. Porém para S, os resultados apresentaram concordância inferior a 88%. Para a decomposição utilizando uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} seguida da adição de 3 mL de H_2O_2 , os valores obtidos para Ni e V apresentaram concordância de 100 e de 102%, respectivamente, enquanto que, para S, os resultados apresentaram concordância inferior a 92%.

Com o uso de H_2O_2 , as soluções obtidas da decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD apresentaram redução nos valores de teor de carbono em relação aos testes feitos sem adição desse reagente. Com o uso da solução de HNO_3 1 mol L^{-1} sem e com 1 e 3 mL de H_2O_2 os resultados do teor de carbono obtidos em solução foram de $33,9 \pm 1,2$, $28,6 \pm 0,7$ e $26,6 \pm 1,9\%$, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 8 as soluções finais da decomposição utilizando HNO_3 1 mol L^{-1} com 1 e 3 mL de H_2O_2 apresentaram aspecto amarelado e a presença de resíduo sólido.

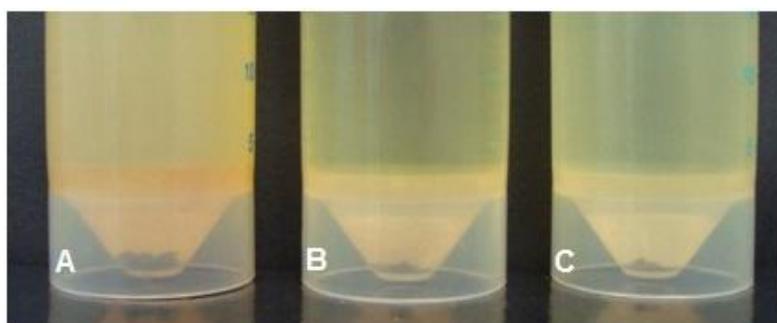


Figura 8. Aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de (A) HNO_3 1 mol L^{-1} (B) HNO_3 1 mol L^{-1} com 1 mL de H_2O_2 e (C) HNO_3 1 mol L^{-1} com 3 mL de H_2O_2 .

Posteriormente, a concentração de HNO_3 foi aumentada para 4 mol L^{-1} e, novamente, foi avaliada a adição de 1 e 3 mL de H_2O_2 . Na Figura 9, está apresentada a concordância dos resultados para Ni, V e S e o RCC obtidos após a decomposição de coque de petróleo "A" por MW-UV-AD utilizando a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} sem e com a adição de 1 ou 3 mL de H_2O_2 .

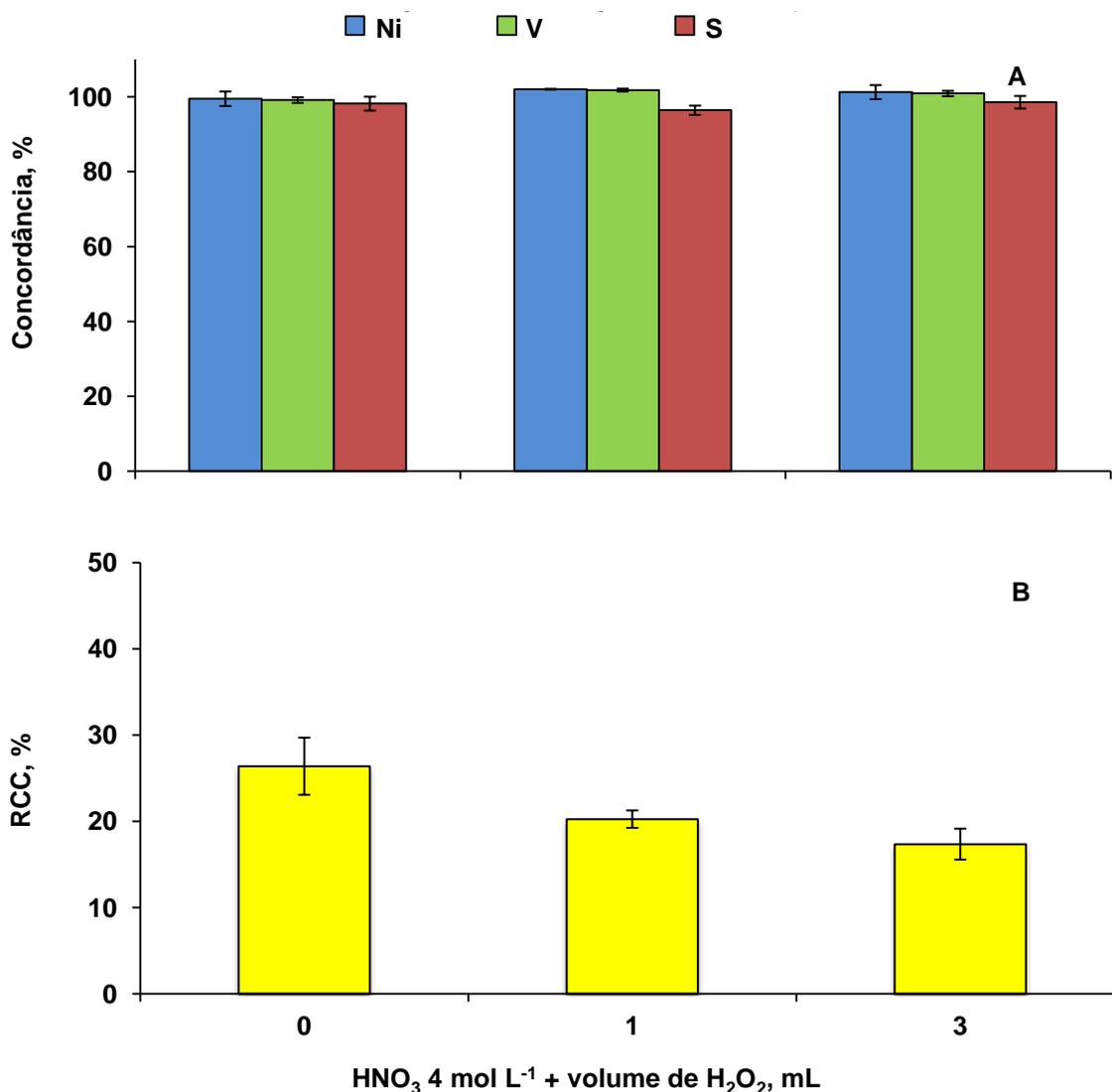


Figura 9. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S com relação aos valores obtidos por MIC e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100 mg) utilizando solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ sem e com a adição de H₂O₂. Determinação por ICP OES, n = 3.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 9 (A), com o uso de HNO₃ 4 mol L⁻¹ e adição de 1 e 3 mL de H₂O₂, as soluções obtidas da decomposição de coque de petróleo "A" por MW-UV-AD apresentaram concordância superior a 96 e 98% para Ni, V e S, respectivamente. Além disso, como esperado houve a redução nos valores de RCC em relação aos testes feitos sem a adição desse reagente. Também, variando o volume de H₂O₂ (1 ou 3 mL) foi observada uma pequena redução no teor de carbono residual. Com o uso da solução de HNO₃ 4 mol

L⁻¹ sem e com 1 ou 3 mL de H₂O₂ os resultados de RCC obtidos foram de 26,4 ± 3,3, 20,3 ± 1,0 e 17,4 ± 1,8%, respectivamente. Na Figura 10, está mostrado o aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD utilizando HNO₃ 4 mol L⁻¹ sem e com 1 e 3 mL de H₂O₂.

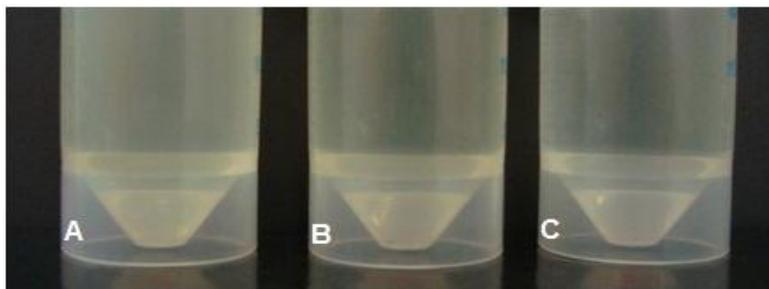


Figura 10. Aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo (100 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de (A) HNO₃ 4 mol L⁻¹ (B) HNO₃ 4 mol L⁻¹ com 1 mL de H₂O₂ e (C) HNO₃ 4 mol L⁻¹ com 3 mL de H₂O₂.

Pode ser observado na Figura 10 que as soluções obtidas, em todos os testes, apresentaram aspecto levemente amarelado e ausência de resíduo sólido.

4.2.5 Avaliação da massa da amostra de coque de petróleo e a necessidade de uso de lâmpadas de emissão de radiação UV

Posteriormente, foi avaliada a massa máxima de amostra que pode ser empregada no método de MW-UV-AD. Nesse sentido, foram utilizadas massas de amostra de 100, 250 e 500 mg com o uso da solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ sem e com a adição de 3 mL de H₂O₂. Cabe destacar que estas condições foram avaliadas com e sem o uso da lâmpada de emissão de radiação UV durante a etapa de decomposição da amostra. Na Figura 11, está mostrada a concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e o RCC após a decomposição de diferentes massas de amostra, na presença e na ausência de lâmpadas de emissão UV, utilizando solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹.

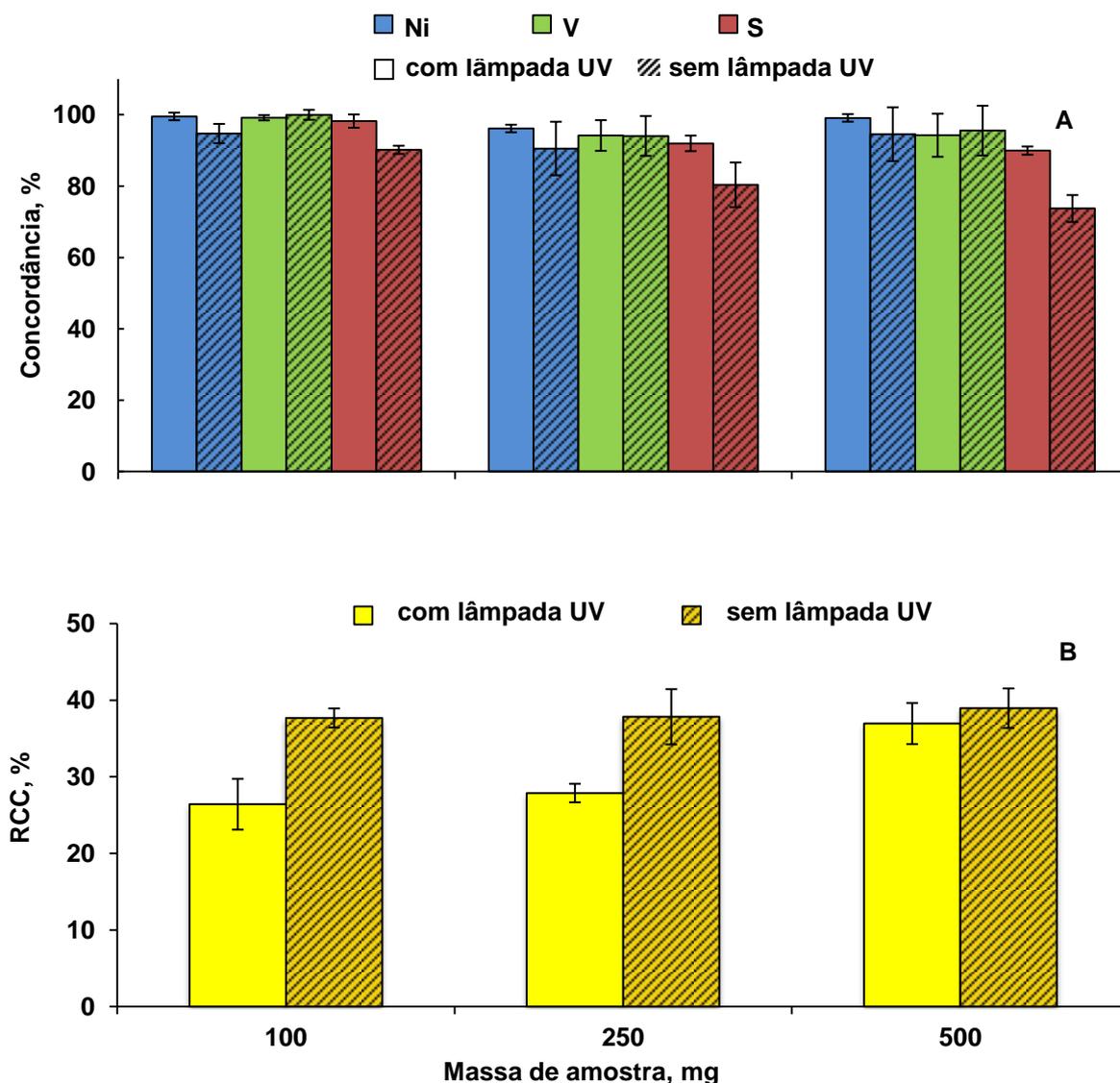


Figura 11. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100, 250 e 500 mg) na presença e na ausência da lâmpada de emissão de radiação UV, utilizando concentração de HNO_3 de 4 mol L^{-1} . Determinação por ICP OES, $n = 3$.

Conforme pode ser observado na Figura 11(A), os resultados obtidos para Ni, V e S após a decomposição de 100 mg de amostra de coque de petróleo com o uso da lâmpada de emissão de radiação UV e HNO_3 4 mol L^{-1} , apresentaram concordância superior de 98% com relação ao valor de referência. Quando 250 e 500 mg de amostra foram empregadas na decomposição utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} , os resultados obtidos para Ni e V apresentaram concordância superior de 94% com relação ao valor de referência. Entretanto, os resultados obtidos para S empregando

100, 250 e 500 mg de amostra apresentaram concordância de 98, 92 e 89%, respectivamente.

Posteriormente, para avaliar o efeito da lâmpada de emissão de radiação UV na decomposição de coque de petróleo foram feitos os mesmos ensaios citados anteriormente, empregando o mesmo programa de aquecimento (conforme item 3.9, *Materiais e Métodos*), porém sem o uso da lâmpada de emissão de radiação UV. Nesses ensaios foi avaliada a massa de amostra de 100, 250 ou 500 mg utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} . Com esse estudo, foi observado que a decomposição de coque de petróleo, empregando HNO_3 4 mol L^{-1} , sem o uso da lâmpada de emissão de radiação UV, não foi completa, independente da massa de amostra avaliada (RCC > 38%). Na Figura 12, é mostrado o aspecto das soluções resultantes da decomposição de coque de petróleo utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} sem e com a presença da lâmpada de emissão de radiação UV, para diferentes massas de amostra.

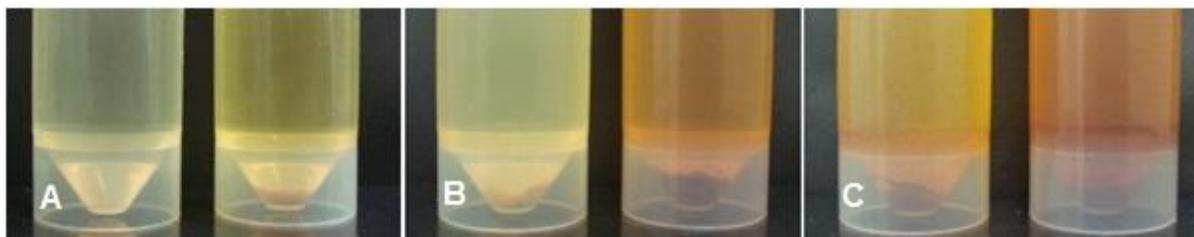


Figura 12. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de diferentes massas de coque de petróleo utilizando concentração de solução de HNO_3 de 4 mol L^{-1} : (A) 100 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; (B) 250 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; e (C) 500 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV.

É importante salientar que, mesmo com o aspecto amarelado das soluções mostradas na Figura 12 e com o elevado teor de carbono residual contido nelas, os resultados obtidos para Ni e V foram próximos aos valores de referência (aproximadamente 94%), para todas as massas avaliadas. Porém, os desvios padrão relativo obtidos nesses testes foram relativamente altos (aproximadamente 10%). Entretanto, os resultados obtidos para S apresentaram comportamento diferente, em relação aos obtidos para Ni e V. Pode-se observar que, mesmo empregando pequenas massas de amostra (100 mg) sem o uso da lâmpada de emissão de radiação UV, resultados inferiores aos obtidos com o uso da radiação UV foram obtidos para S. Ainda, a recuperação do S foi mais afetada nas

decomposições sem a lâmpada de emissão de radiação UV para massas de 250 e 500 mg de amostra.

Posteriormente, foi avaliado o emprego de 3 mL de H_2O_2 com a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} , para a decomposição de 100, 250 ou 500 mg de amostra com e sem o uso da lâmpada UV. Na Figura 13, está mostrada a concordância dos resultados para Ni, V e S e o RCC após a decomposição de 100, 250 e 500 mg de coque de petróleo, na presença e na ausência das lâmpadas de emissão UV, utilizando solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 .

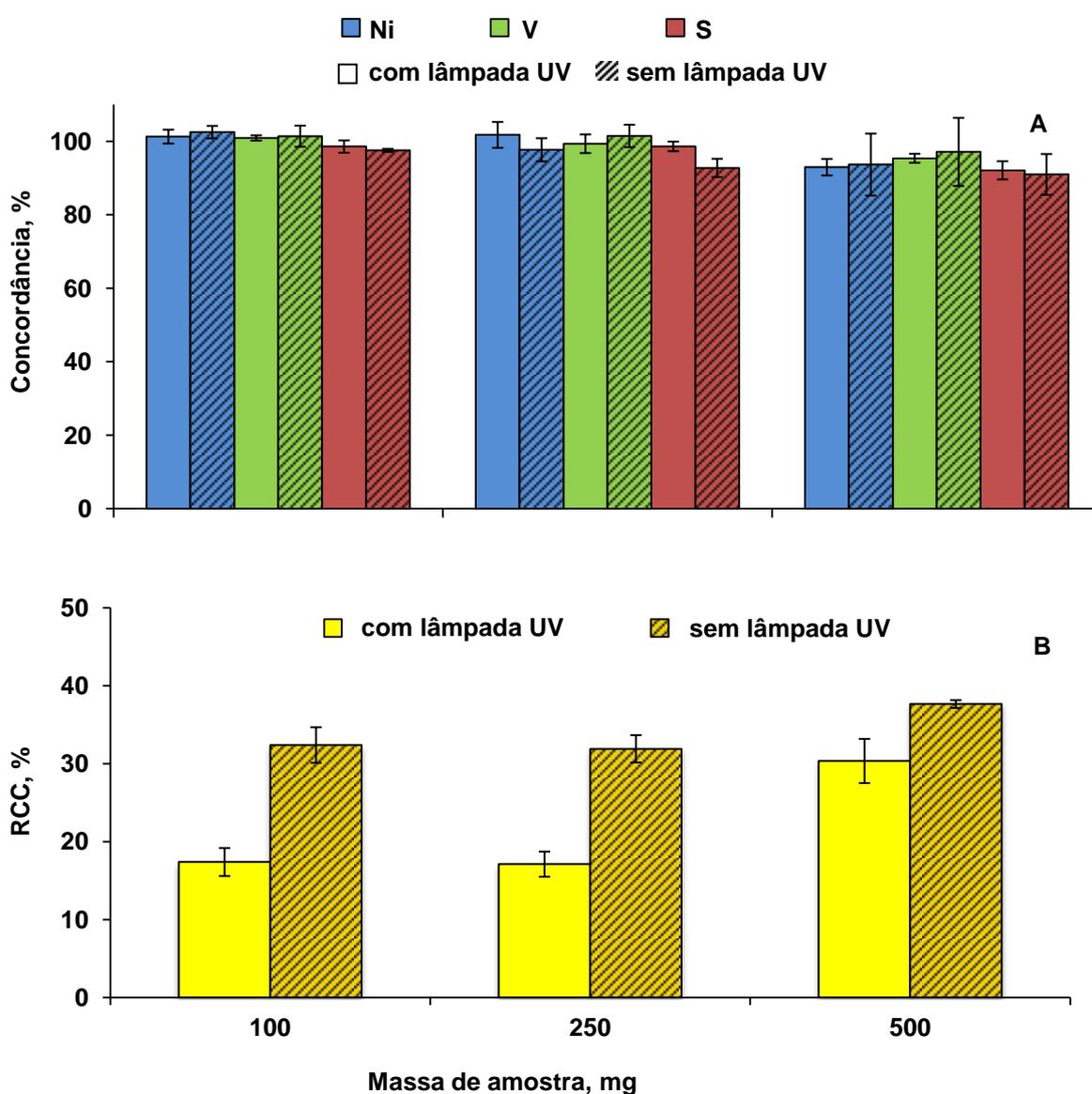


Figura 13. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S e (B) teor de carbono residual. Decomposição de coque de petróleo (100, 250 e 500 mg) na presença e na ausência da lâmpada de emissão de radiação UV, utilizando concentração de HNO_3 de 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 . Determinação por ICP OES, $n = 3$.

A decomposição de coque de petróleo utilizando solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 apresentou uma melhora, em relação à concordância obtida para os resultados e ao valor de RCC, com a decomposição utilizando apenas a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} . Para a decomposição empregando 100 ou 250 mg de amostra, os resultados obtidos para Ni, V e S com o uso da lâmpada de emissão de radiação UV, apresentaram concordância superior a 98% em relação ao valor de referência. No entanto, para a decomposição de 500 mg de amostra de coque de petróleo a concordância dos resultados foi inferior a 95% com relação ao valor de referência, para os elementos estudados.

Comparando os resultados após a decomposição utilizando solução HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 com e sem a presença da lâmpada de emissão de radiação UV pode-se notar uma diminuição nos valores obtidos para S em todas as massas de amostra empregadas. Além disso, pode ser observado que a precisão dos resultados foi inferior com o aumento da massa de amostra para 500 mg, sem a presença da lâmpada de emissão de radiação UV. As soluções resultantes apresentaram coloração amarelada (100 e 250 mg) enquanto, para massas de coque de 500 mg a coloração da solução foi marrom e a presença de resíduos sólidos foram observados (Figura 14).

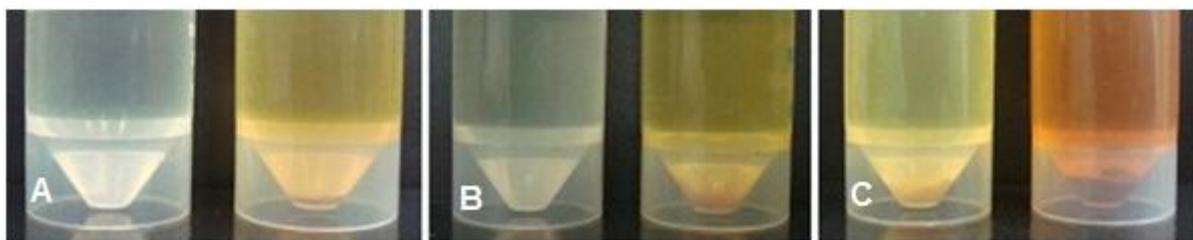


Figura 14. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de diferentes massas de coque de petróleo utilizando concentração de solução de HNO_3 de 4 mol L^{-1} e 3 mL H_2O_2 : (A) 100 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; (B) 250 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV; e (C) 500 mg com e sem lâmpada de emissão de radiação UV.

Os valores de RCC obtidos para a decomposição de coque de petróleo “A” utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} sem e com a adição de 3 mL de H_2O_2 na presença da lâmpada de emissão de radiação UV foram inferiores aos valores obtidos sem o uso da mesma. Isto demonstra que, a presença da lâmpada de emissão de radiação UV aumentou a eficiência de decomposição de coque de petróleo para ambas as

condições avaliadas. Pereira²⁴ e Bizzi²² também observaram que o uso das lâmpadas de emissão UV melhorou significativamente a eficiência de decomposição do método de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Esse aumento da eficiência pode ser explicado pela geração de produtos intermediários, com capacidade de oxidar a matéria orgânica.⁴⁹ Para Howard et al.⁷² a oxidação da matéria orgânica pela radiação UV ocorre, em alguns casos, pela excitação direta da molécula e a maior parte pela geração fotoquímica de radicais hidroxila a partir do oxigênio dissolvido na solução utilizada na decomposição da amostra.⁷² A maior contribuição da oxidação da matéria orgânica na decomposição de coque de petróleo utilizando solução de HNO₃ e lâmpadas UV pode estar relacionada com a presença de íons nitratos em solução, os quais possuem ação oxidante direta sobre a matéria orgânica e também, uma vez que, esses íons estão sob a radiação UV geram radicais hidroxila.⁴⁹

Ademais, a eficiência da decomposição com a presença da lâmpada de emissão de radiação UV foi ainda melhor quando empregou solução de H₂O₂ (HNO₃ 4 mol L⁻¹ com a adição de 3 mL de H₂O₂). Esse comportamento também foi relatado por Pereira²⁴, para a decomposição 500 mg de petróleo por MW-UV-AD utilizando solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ e 4 mL de H₂O₂. Em outro trabalho, Bizzi²² também observou o aumento da eficiência quando a decomposição das amostras de amido de batata e cloridrato de imipramina foi combinada com radiação micro-ondas e com emissão UV, empregando a mistura da solução de HNO₃ 0,093 mol L⁻¹ com H₂O₂ como reagente auxiliar. O aumento da eficiência da decomposição com a presença da lâmpada de emissão de radiação UV pode estar relacionado com o aumento da geração de espécies reativas, o que acelera a degradação dos compostos orgânicos.^{23,49,51-52,72} A molécula de H₂O₂ sob a irradiação UV decompõe-se formando radicais hidroxila, os quais vão promover reações em cadeia com as substâncias orgânicas presentes na amostra.⁴⁹

²⁴Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

²²Bizzi, C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2012).

⁴⁹Golimowski, J., Golimowska, K. *Analytica Chimica Acta* 325 (1996) 111-133.

⁷²Howard, A. G. et al. *Analyst* 126 (2001) 141-143.

²³Limbeck, A., *Analytica Chimica Acta* 575 (2006) 114-119.

⁵¹Capelo-Martinez, J. L. et al. *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 23 (2004) 331-340.

⁵²Bendicho, C et al. *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010) 681-691.

4.2.6 Avaliação da massa da amostra de coque de petróleo com o aumento da concentração de ácido, tempo de aquecimento com micro-ondas e com o uso de lâmpadas de emissão de radiação UV

A utilização da solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 30% com 40 min de programa de aquecimento (item 3.9, *Materiais e Métodos*) não foi suficiente para a decomposição completa de 500 mg de amostra de coque de petróleo por MW-UV-AD. Assim, foi avaliada a eficiência de decomposição de 500 mg de amostra com o aumento da concentração da solução de HNO_3 e do tempo de aquecimento. A concentração das soluções de HNO_3 avaliadas foi 4, 5 e 7 mol L^{-1} com 3 mL de H_2O_2 . O tempo de aquecimento foi aumentado de 40 para 60 min seguido, adicionalmente, de 20 min de resfriamento. Na Figura 15, está apresentada a concordância dos resultados para Ni, V e S com os valores obtidos por MIC e o RCC após a decomposição de 500 mg de amostra.

Como pode ser observado na Figura 15 (A), os resultados obtidos para Ni, V e S após a decomposição de 500 mg de amostra, empregando a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 , apresentaram concordância superior a 92 e a 96% em relação ao valor de referência, para 40 min e 60 min do programa de aquecimento, respectivamente. Os valores de RCC obtidos para decomposição utilizando solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 diminuiriam aproximadamente 8% com o aumento do tempo de aquecimento de 40 para 60 min.

Após a decomposição de 500 mg de amostra, utilizando 5 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 com 40 min e 60 min de aquecimento, os resultados de Ni, V e S apresentaram concordância superior a 90% em relação aos valores de referência. Como pode ser observado na Figura 15(B), a utilização da solução de HNO_3 5 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 não reduziu o RCC em relação ao emprego da solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 (40 min de aquecimento). Porém, os valores do RCC diminuiriam com o aumento do tempo do programa de aquecimento, de 35% para 20%, empregando solução de HNO_3 5 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 .

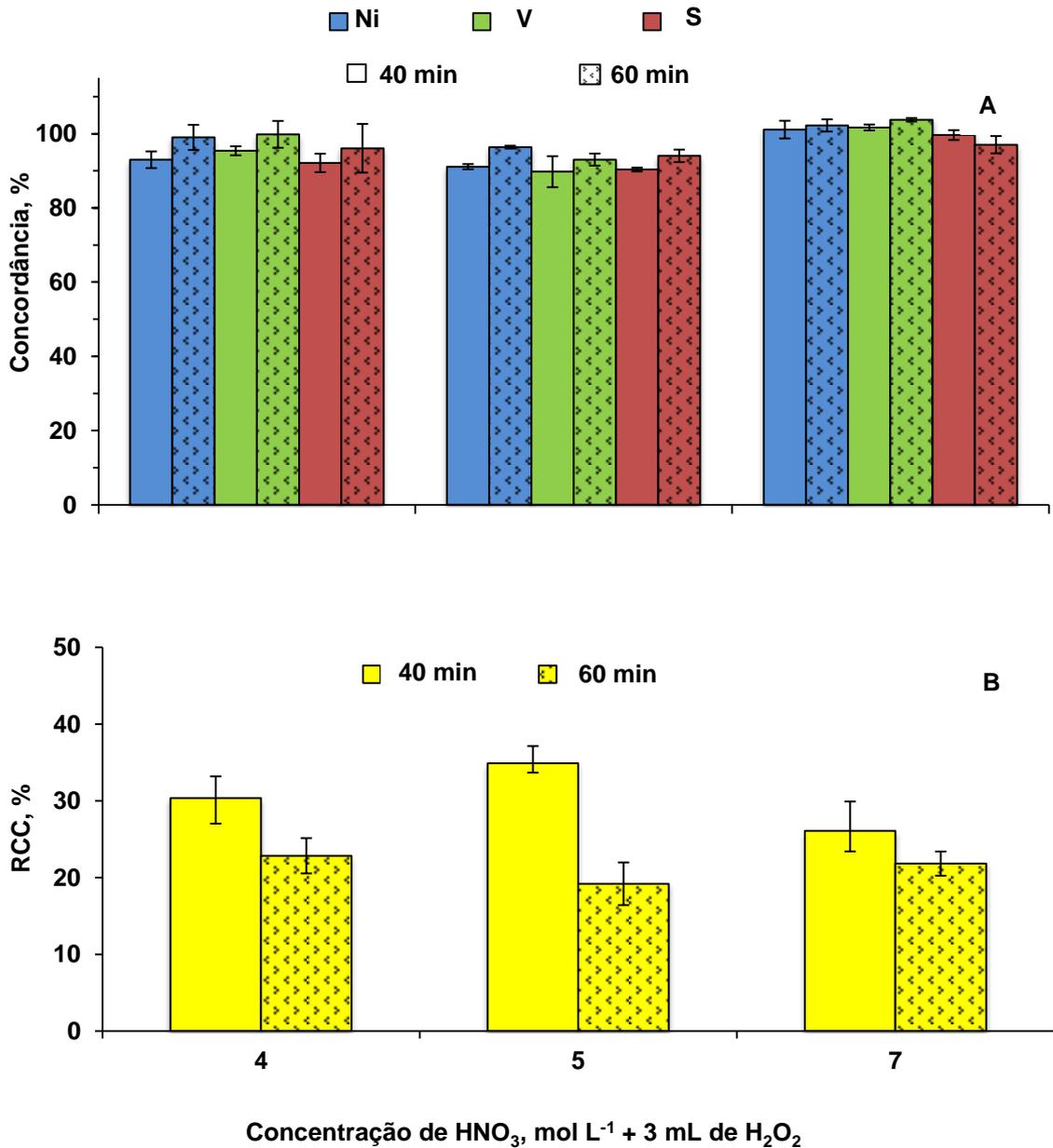


Figura 15. (A) concordância dos resultados obtidos para Ni, V e S (B) teor de carbono residual. Decomposição de 500 mg de amostra de coque de petróleo utilizando concentração de HNO₃ de 4, 5 e 7 mol L⁻¹ com 3 mL de H₂O₂, empregando 40 e 60 min de aquecimento (20 min de resfriamento adicional). Determinação por ICP OES, n = 3.

Os resultados obtidos para Ni, V e S após a decomposição de 500 mg de amostra utilizando solução de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂ para 40 e 60 min de aquecimento, apresentaram concordância superior a 97% em relação aos valores de referência. O teor de carbono residual foi menor com o aumento do tempo do programa de aquecimento, 26 e 22% para 40 e 60 min, respectivamente.

Na Figura 16, é mostrado o aspecto das soluções após as decomposições de coque de petróleo empregando soluções de HNO_3 4, 5 e 7 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 com 40 e 60 min de aquecimento.

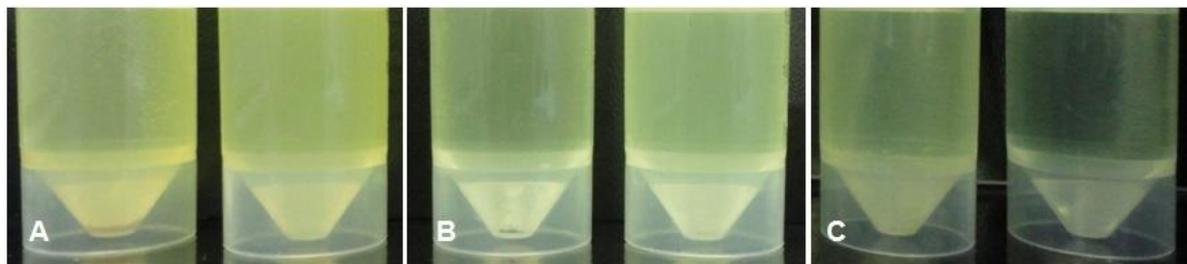


Figura 16. Aspecto das soluções resultantes após a decomposição de coque de petróleo (500 mg) por MW-UV-AD utilizando solução de HNO_3 (A) 4 mol L^{-1} e 3 mL H_2O_2 com 40 min e 60 min de aquecimento, (B) 5 mol L^{-1} e 3 mL H_2O_2 com 40 min e 60 min de aquecimento e (C) 7 mol L^{-1} e 3 mL H_2O_2 com 40 min e 60 min de aquecimento.

Pode ser observado na Figura 16 que, as soluções resultantes da decomposição por MW-UV-AD, utilizando a solução de HNO_3 4 e 5 mol L^{-1} com 3 mL de H_2O_2 e empregando 40 min de aquecimento, apresentaram aspecto amarelado e resíduos sólidos suspensos em solução. Utilizando-se 60 min de aquecimento os digeridos apresentaram apenas aspecto amarelado sem sólidos em suspensão. Na decomposição utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 , para ambos os tempos de aquecimento, as soluções apresentaram aspecto amarelado e ausência de resíduos sólidos.

O programa de aquecimento de 60 min foi necessário para decomposição completa de 500 mg de amostra, empregando a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 , com concordância com os valores obtidos empregando MIC de 99, 100 e 96% para Ni, V e S, respectivamente. Esse fato pode ser considerado um resultado promissor para a determinação simultaneamente de Ni, V e S em coque de petróleo, empregando massa de amostra relativamente elevada e uso de ácido diluído. A exatidão do método proposto foi avaliada pela decomposição do CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. Os resultados estão mostrados na Tabela 7.

Em relação ao programa de aquecimento, tanto para o tempo de 40 min ou 60 min, não foram observadas interrupções da irradiação de micro-ondas durante a etapa de aquecimento, independente dos parâmetros avaliados (massa de amostra, concentração de HNO_3 e volume de H_2O_2). Assim, o programa de

aquecimento foi apropriado para a decomposição de elevada massa (500 mg) de coque de petróleo por MW-UV-AD.

4.2.7 Aplicação do método de MW-UV-AD para a decomposição de amostras de coque de petróleo

Após o estudo para escolha das condições a serem empregadas na decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD foi verificado que é possível decompor até 500 mg de amostra. Para isso, foi utilizada a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 durante um programa de aquecimento de 60 min, seguidos de 20 min de resfriamento. Essa condição foi aplicada para a decomposição das amostras de coque de petróleo “B” e “C” para posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. Os resultados obtidos para os analitos estudados após a decomposição das amostras de coque de petróleo “A”, “B”, “C” por MW-UV-AD foram comparados com os valores obtidos por MIC, MAWD e SRC MAWD. Por fim, a determinação de Ni e V após a decomposição das amostras de coque de petróleo “A”, “B”, “C” por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD foi feita por ICP-MS.

Os resultados obtidos para Ni, V e S para as amostras de coque de petróleo “A”, “B”, “C” após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração (média e desvio padrão, $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3) de Ni, V e S determinada nas amostras de coque de petróleo “A”, “B”, “C” e CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) por ICP OES e ICP-MS, após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.

Amostra	Analito	MW-UV-AD		MIC		SRC MAWD	
		ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS
Coque “A”	Ni	150 ± 10	151 ± 2	148 ± 2	145 ± 2	148 ± 5	146 ± 7
	V	192 ± 5	197 ± 4	196 ± 4	192 ± 4	200 ± 3	206 ± 9
	S	7374 ± 98	ND	7470 ± 120	ND	7230 ± 130	ND
Coque “B”	Ni	152 ± 6	156 ± 2	152 ± 2	157 ± 2	159 ± 4	156 ± 2
	V	202 ± 2	197 ± 5	197 ± 3	196 ± 5	200 ± 2	193 ± 5
	S	7714 ± 134	ND	7753 ± 117	ND	7648 ± 90	ND
Coque “C”	Ni	143 ± 3	149 ± 2	139 ± 2	143 ± 8	142 ± 3	144 ± 2
	V	176 ± 3	174 ± 2	174 ± 2	170 ± 7	173 ± 2	171 ± 3
	S	7113 ± 219	ND	7180 ± 58	ND	7063 ± 101	ND
NIST 2718*	Ni	138 ± 2	135 ± 4	140 ± 5	143 ± 7	141 ± 2	143 ± 4
	V	307 ± 2	304 ± 13	295 ± 3	303 ± 6	304 ± 4	303 ± 9
	S	44980 ± 170	ND	45470 ± 400	ND	45980 ± 580	ND

*Valor de referência certificado para Ni $139,1 \pm 5,8 \mu\text{g g}^{-1}$, V $302 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ e S $47030 \pm 79 \mu\text{g g}^{-1}$.

ND - não determinado

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 7, não houve diferença significativa entre os métodos de decomposição estudados (teste ANOVA, intervalo de confiança de 95%). Aplicou-se, também, o teste t (intervalo de confiança de 95%) para a comparação dos resultados para Ni e V por ICP OES e ICP-MS após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD, sendo que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos. Para o CRM de coque de petróleo (NIST 2718, *Green Petroleum Coke*) foi obtida concordância superior a 95% (teste ANOVA, intervalo de confiança de 95%) para Ni, V e S pela determinação por ICP OES e ICP-MS após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.

4.2.8 Limite de detecção e quantificação para a determinação de Ni, V e S após a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD

Os limites de detecção e quantificação dos métodos foram calculados com base na massa de 500 mg de coque de petróleo para o método de decomposição por MW-UV-AD, 250 mg para o método de decomposição por MIC e 100 mg para o método de decomposição por SRC MAWD. Para esse cálculo também foi considerado o volume de aferição de 30 mL para todos os métodos estudados. Na Tabela 8, são mostrados os valores de limite de detecção e quantificação para Ni, V e S por ICP OES e ICP-MS após a aplicação de diferentes métodos de decomposição para coque de petróleo.

Tabela 8. Limite de detecção e quantificação para Ni, V e S por ICP OES e Ni e V por ICP-MS após a decomposição por MW-UV-AD, MIC e SRC MAWD.

Método de decomposição	Limite de detecção, $\mu\text{g g}^{-1}$					
	ICP OES			ICP-MS		
	Ni	V	S	Ni	V	
MW-UV-AD	0,22	0,12	8,7	0,004	0,001	
MIC	0,40	0,18	10,3	0,007	0,002	
SRC MAWD	1,54	0,31	33,4	0,013	0,004	
Método de decomposição	Limite de quantificação, $\mu\text{g g}^{-1}$					
	MW-UV-AD	0,62	0,39	25,4	0,012	0,003
	MIC	1,32	0,60	34,4	0,023	0,005
	SRC MAWD	5,13	1,03	111	0,030	0,012

Empregando o método de MW-UV-AD, foi possível decompor até 500 mg de amostra utilizando a solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 . Salienta-se que, no método de MW-UV-AD foi empregada maior massa de amostra (500 mg) em relação aos outros métodos, contribuindo para que fossem obtidos menores valores de LQ para Ni, V e S.

Adicionalmente, empregando o método de MW-UV-AD e posterior determinação por ICP OES para Ni, V e S foram obtidos LQs inferiores aqueles obtidos pelo método de MAWD (possivelmente, devido a utilização de ácido concentrado e menor massa de amostra, 250 mg). Os limites de quantificação para o método de MAWD e posterior determinação por ICP OES foram de 1,38, 0,75 e 66,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, V e S, respectivamente. O cálculo do limite de quantificação para o método MAWD foi feito considerando a massa de 250 mg de amostra e o volume de aferição de 30 mL.

5 CONCLUSÕES

As concentrações obtidas para de Ni e V por ICP OES, após a decomposição de coque de petróleo por decomposição por via seca (ASTM 5600-98), MAWD, SCR MAWD e MIC, não apresentaram diferenças significativas entre si. Em relação aos resultados obtidos para S, após a decomposição por MAWD, SCR MAWD e MIC e determinação por ICP OES, também não foram observadas diferenças significativas. Entretanto, o método por via seca foi inadequado para a posterior determinação de S devido às perdas durante a etapa de aquecimento. Cabe ressaltar que a norma ASTM 5600-98 abrange somente a determinação de Ni e V por ICP OES, porém as decomposições por MAWD, SCR MAWD e MIC possibilitaram a determinação simultânea de Ni, V e S. Para a decomposição de coque de petróleo por MAWD e SCR MAWD foi necessária a utilização de HNO₃ concentrado. Enquanto que, na decomposição por MIC foi possível à utilização de solução HNO₃ 4 mol L⁻¹. Assim, os resultados obtidos pela decomposição por MIC e posterior determinação por ICP OES foram adotados como referência para avaliar as condições da MW-UV-AD.

Para a decomposição de coque de petróleo por MW-UV-AD foram avaliadas as concentrações da solução de HNO₃ de 1 a 14,4 mol L⁻¹. Com esse estudo, verificou-se que para 100 mg de coque de petróleo, a concentração de HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi suficiente para a decomposição completa da amostra. Os resultados para Ni, V e S obtidos nessa condição foram concordantes com os resultados utilizados como referência. O teor de carbono residual obtido após a decomposição de 100 mg de amostra empregando solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi de 26,4%.

Também foi avaliado o uso de H₂O₂ como reagente auxiliar na decomposição de coque de petróleo. A utilização de 3 mL de H₂O₂ juntamente com a solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi adequada para a decomposição completa de 250 mg de amostra. O teor de carbono residual foi inferior a 17%. Os resultados obtidos apresentaram concordância acima de 98% em relação aos valores de referência. Entretanto, para decomposição de 500 mg de amostra foi necessário empregar 60 min de aquecimento, seguidos de 20 min de resfriamento, com solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂. Cabe destacar que nos estudos anteriores, o tempo de aquecimento

para decomposição de coque de petróleo foi de 40 min. Em ambos os tempos de aquecimento (40 e 60 min) não foram observadas interrupções da irradiação de micro-ondas durante a etapa de aquecimento, independente das condições avaliadas nesse estudo.

Portanto, pode-se concluir que o método de MW-UV-AD foi adequado para a decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. Com o uso desse método foi possível decompor massas de amostra, relativamente, elevadas (500 mg) com ácido diluído (HNO_3 4 mol L^{-1}) e com a adição de H_2O_2 (3 mL). O uso de HNO_3 diluído e H_2O_2 , em sistema fechado, com uso da lâmpada de emissão de radiação UV permitiu que temperaturas de até 230 °C fossem atingidas, contribuindo para a completa decomposição da amostra. A exatidão do método foi avaliada pela decomposição do CRM de coque de petróleo e os resultados obtidos para Ni, V e S foram concordantes com os valores certificados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002.
2. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants, 1996.
3. Al-Haj-Ibrahim, H., Morsi, B. I., Desulfurization of petroleum coke: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 1835-1840.
4. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, Standard test method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), 2003.
5. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, Standard test method for trace metals in petroleum coke by atomic absorption, 2002.
6. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, Standard test method for determination of trace metals in petroleum coke by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, 1999.
7. Gary, J. H., Handwerk, G. E., Coking and thermal processes, *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., New York, 2001, pp. 67-92.
8. Vassileva, C., Vassilev, S., Daher, D. F., Preliminary results on chemical and phase-mineral composition of syrian petroleum coke and ash, *Comptes Rendus De L Academie Bulgare Des Sciences* 63 (2010) 129-136.
9. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G., Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.
10. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
11. Zhang, J., Li, L., Zhang, Q., Yang, Y., Jin, Q., Determination of Silicon, Iron, and Vanadium in Petroleum Coke by Microwave Digestion-Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry, *Petroleum Science and Technology* 25 (2007) 443-451.

12. Alvarado, J., Alvarez, M., Cristiano, A. R., Marcó, L., Extraction of vanadium from petroleum coke samples by means of microwave wet acid digestion, *Fuel* 69 (1990) 128-130.
13. Oliveira, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.
14. Nomura, C. S.; Oliveira, P. V., Análise direta de sólidos e suspensões, in: Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 104-121.
15. Magalhães, C. E. C.; Flores, E. M. M.; Krug, F. J.; Barin, J. S.; Mesko, M. F., Decomposição de materiais orgânicos por combustão, in: Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 184-251.
16. Lopez, L., Lo Monaco, S., Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela, *Fuel* 83 (2004) 365-374.
17. Smith, F. E., Arsenault, E. A., Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.
18. Matusiewicz, H.; Wet digestion methods, in: Mester, Z.; Sturgeon, R.; Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 193-233.
19. Kingston, H. M., Jassie, L. B., Microwave-energy for acid decomposition at elevated-temperatures and pressures using biological and botanical samples, *Analytical Chemistry* 58 (1986) 2534-2541.
20. Knapp, G., Maichin, B., Baumgartner, U., Interferences in ICP-OES by Organic Residue after Microwave-Assisted Sample Digestion, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 220-222.
21. Florian, D., Knapp, G., High-Temperature, Microwave-Assisted UV Digestion: A Promising Sample Preparation Technique for Trace Element Analysis, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.
22. Bizzi, C. A., Emprego de oxigênio e peróxido de hidrogênio como auxiliares na decomposição de amostras biológicas por via úmida assistida por radiação micro-ondas, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2012.
23. Limbeck, A., Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters, *Analytica Chimica Acta* 575 (2006) 114-119.

24. Pereira, J. S. F., Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2011.
25. Badie, E. Processos de refino: curso de formação de operadores de refinaria. Curitiba, 2002. Disponível em <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf>, acesso em 02/2013.
26. Quelhas, A. D., Passos, C. N., Abadie, E., Sousa, E. C. M., Cordeiro, F. G., Krahl, I. M., Farah, M. A., Araújo, M. A. S., Brasil, N. I., Camargo, P. R. C., Pinto, R. R. C., Processos de refino e esquemas de refino, N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente, LCT, Rio de Janeiro, 2012, pp. 48-63.
27. Speight, J. G., The chemistry and physics of coking, *Korean Journal of Chemical Engineering* 15 (1998) 1-8.
28. Quelhas, A. D., Passos, C. N., Abadie, E., Sousa, E. C. M., Cordeiro, F. G., Krahl, I. M., Farah, M. A., Araújo, M. A. S., Brasil, N. I., Camargo, P. R. C., Pinto, R. R. C., Coqueamento retardado, N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente, LCT, Rio de Janeiro, 2012, pp. 118-132.
29. Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Samant, S. D., Joshi, J. B., Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 85 (2007) 1-24.
30. Ellis, P. J., Paul, C. A., Tutorial: Delayed Coking Fundamentals, American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, 1998, pp. 1-20.
31. Quelhas, A. D., Passos, C. N., Abadie, E., Sousa, E. C. M., Cordeiro, F. G., Krahl, I. M., Farah, M. A., Araújo, M. A. S., Brasil, N. I., Camargo, P. R. C., Pinto, R. R. C., Os derivados do petróleo, N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente, LCT, Rio de Janeiro, 2012, pp. 23-47.
32. Birghila, S., Popovici, I. C., Dumitru, A., Study on physical-chemical properties of petroleum cokes, *Romanian Journal of Physics* 56 (2011) 976-982.
33. Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., Diaz, J. A. I., A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel* 86 (2007) 1216-1231.

34. Lamble, K. J., Hill, S. J., Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.
35. Luzyanina, L. I., Morgen, E. A., Vlasov, N. A., Arbatskii, V. A., Photometric-determination of vanadium in petroleum cokes, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 15 (1979) 917-919.
36. Zamilova, L. M., Biktimirova, T. G., Sokolova, V. I., Atomic-absorption determination of vanadium, iron, chromium, and manganese in petroleum cokes, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 21 (1985) 643-646.
37. Nóbrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., de Campos Jordão, C. E. K. M. A., Pollo, F., Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?, *Talanta* 98 (2012) 272-276.
38. Nogueira, A. R. A.; Moraes, D. P.; Flores, E. M. M.; Krug, F. J.; Knapp, G.; Nóbrega, J. A.; Barin, J. S.; Mesko, M. F., Decomposições assistidas por radiação microondas, in: Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 276-318.
39. Anton Paar, Application Note, High pressure digestion of crude oil for the determination of Ni and V by ICP-AES, Graz, Áustria, pp. 1-2.
40. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
41. Flores, E. M. D., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
42. Mesko, M. F., de Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. D., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.
43. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
44. Barin, J. B., Desenvolvimento de procedimentos alternativos para a determinação de metais pesados em fármacos tricíclicos, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.

45. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.
46. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. D. P., Guimaraes, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
47. Mello, P. D., Giesbrecht, C. K., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel Microwave-Induced Combustion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, *Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.
48. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
49. Golimowski, J., Golimowska, K., UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 325 (1996) 111-133.
50. Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Picoloto, R. S., Barin, J. S., Nobrega, J. A., Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid, *Analytical Methods* 2 (2010) 734-738.
51. Capelo-Martinez, J. L., Ximenez-Embun, P., Madrid, Y., Camara, C., Advanced oxidation processes for sample treatment in atomic spectrometry, *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 23 (2004) 331-340.
52. Bendicho, C., Pena, F., Costas, M., Gil, S., Lavilla, I., Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation, *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010) 681-691.
53. Brandao, G. C., Aureliano, M. D., Sauthier, M. C. D., dos Santos, W. N. L., Photo-oxidation using UV radiation as a sample preparation procedure for the determination of copper in fruit juices by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Methods* 4 (2012) 855-858.
54. Dash, K., Venkateswarlu, G., Thangavel, S., Rao, S. V., Chaurasia, S. C., Ultraviolet photolysis assisted mineralization and determination of trace levels of Cr, Cd, Cu, Sn, and Pb in isosulfan blue by ICP-MS, *Microchemical Journal* 98 (2011) 312-316.
55. Manjusha, R., Dash, K., Karunasagar, D., UV-photolysis assisted digestion of food samples for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), *Food Chemistry* 105 (2007) 260-265.

56. Costa, A. C. S., Krug, F. J., Oliveira, E., Nóbrega, A. J., Matias, T. B., Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos, in: Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 141-183.
57. Florian D., Development of a high-temperature, microwave-assisted, UV digestion device for sample preparation in trace element analysis. Dissertation, Technical University, Graz, Austria, 2000
58. Anton Paar, Product Information, Microwave-assisted UV Digestion (MUV), Graz, Áustria, pp. 1-4.
59. Fleckenstein, J., Stoeppler, M., Kurfürst, U., Advantageous Fields of Application for Solid Sampling Analysis, U. Kurfürst (Ed.) Solid Sample Analysis, Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 319-388.
60. Bizzi, C. A., Paniz, J. N. G., Rodrigues, L. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke, *Microchemical Journal* 96 (2010) 64-70.
61. Todolí, J. L., Mermet, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 895-929.
62. Stepan, M., Musil, P., Poussel, E., Mermet, J. M., Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 443-453.
63. Dennaud, J., Howes, A., Poussel, E., Mermet, J. M., Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 101-112.
64. Fernandez, A., Murillo, M., Carrion, N., Mermet, J. M., Influence of operating-conditions on the effects of acids in inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 217-221.
65. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M. T. C., Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
66. Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.

-
67. Milestone. UltraWAVE Overview: Single Reaction Chamber (SRC). Disponível em <<http://milestonesci.com/product-menu/digestion/ultrawave.html>>, acesso em 04/05/2013.
 68. Jung, Manual programador para fornos de laboratório, Forno mufla, Blumenau, Brasil.
 69. Anton Paar GmbH, Multiwave 3000®, Microwave Sample Preparation System; Software version v1.27-Synt, Graz, Austria, 2003.
 70. Wu, S. L., Feng, X. B., Wittmeier, A., Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 797-806.
 71. Araújo, G. C. L., Gonzalez, M. H., Ferreira, A. G., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2121-2132.
 72. Howard, A. G., Labonne, L., Rousay, E., Microwave driven ultraviolet photo-decomposition of organophosphate species, *Analyst* 126 (2001) 141-143.