

Letícia Zimmermann Pires

**DETERMINAÇÃO DE Fe, Ni, V e Si EM CATALISADORES
UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFINO DE PETRÓLEO
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E
MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO EM FORNO GRAFITE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel L. G. Borges

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Pires, Letícia

Determinação de Fe, Ni, V e Si em catalisadores utilizados em processos de refino de petróleo por espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução em forno de grafite / Letícia Pires ; orientador, Daniel Lazaro Gallindo Borges, 2018.

51 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Análise de catalisadores. 3. Suspensões. 4. Espectrometria de absorção atômica. 5. Espectrometria de absorção molecular. I. Lazaro Gallindo Borges, Daniel. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Letícia Zimmermann Pires

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Fe, Ni, V e Si EM
CATALISADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFINO
DE PETRÓLEO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO EM
FORNO DE GRAFITE**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de julho de 2018

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Daniela Z. Mezalira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Fernando J. S. de Oliveira
Petróleo Brasileiro S.A.

Prof. Dr. Luiz Augusto dos S. Madureira
Universidade Federal de Santa Catarina

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me ter concebido o direito a vida e por ter me oferecido essa oportunidade.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram em todos os momentos dessa jornada, em especial minha mãe e meu irmão.

Aos meus amigos que sempre me incentivaram a nunca desistir.

Ao orientador Daniel Borges, pela oportunidade de ingressar no laboratório e contribuir com esse trabalho.

Aos membros do laboratório de espectrometria atômica e de massa que sempre me ajudaram nessa jornada.

E também ao CNPq e à Petrobras pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho é dedicado
primeiramente a Deus e a minha
família.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1. CATALISADORES GASTOS DA INDÚSTRIA DE REFINO DE PETRÓLEO	17
2.2. VANÁDIO, FERRO E NÍQUEL EM CATALISADORES GASTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	19
2.3. SILÍCIO	20
2.4. PREPARO DE AMOSTRAS POR SUSPENSÃO	21
2.5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA	22
3. OBJETIVOS	25
3.1. OBJETIVO GERAL	25
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. INSTRUMENTAÇÃO	26
4.2. REAGENTES, AMOSTRAS E SOLUÇÕES	27
4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.3.1. Preparo da suspensão	28
4.3.2. Digestão	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE V, FE E NI POR HR-CS AAS	30
5.1.1. Estudos sobre o preparo da suspensão	30
5.1.2. Curvas de pirólise e atomização	31
5.1.3. Parâmetros de mérito e quantificação	38
5.2. DETERMINAÇÃO DE SI POR HR-CS MAS	40

5.2.1.	Espectro de absorção molecular de SiO	40
5.2.2.	Curvas de pirólise e vaporização	42
5.2.3.	Parâmetros de mérito e quantificação.....	43
6.	CONCLUSÃO	46
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1.** Efeito do aumento de massa de catalisador utilizado para o preparo da suspensão sobre o sinal de absorvância integrada obtido para Fe, Ni e V por HR-CS AAS. As suspensões foram preparadas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e foram adotadas temperaturas de pirólise e atomização de 900°C e 2500°C , respectivamente. 31
- Figura 2.** Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o V por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ 33
- Figura 3.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo de catalisador após preparo da suspensão com $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . (a) Tubo com plataforma, $T_{\text{py}}=1300^\circ\text{C}$ e 2500°C e (b) Tubo sem plataforma. $T_{\text{py}}=900^\circ\text{C}$ e $T_{\text{a}}=2600^\circ\text{C}$ 34
- Figura 4.** Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o Fe por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ 35
- Figura 5.** Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o Ni por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ 36
- Figura 6.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo na linha principal de Si ($251,6110 \text{ nm}$) com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ com fixação da temperatura de pirólise de 700°C e a temperatura de atomização de 2300°C 40
- Figura 7.** Espectro molecular de SiO obtido a partir da vaporização do catalisador com emprego do preparo de amostra por suspensão. As

suspensões foram preparadas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e foram fixadas temperaturas de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e a atomização de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 41

Figura 8. Curvas de pirólise e vaporização obtidas pelo preparo da suspensão para o Si por HR-CS AAS. As suspensões foram preparadas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e foram fixadas temperaturas de pirólise de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e a atomização de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de V, Fe e Ni em suspensões de catalisadores com 0,14 mol L ⁻¹ de HNO ₃ por HR-CS ET AAS.....	26
Tabela 2. Programa de temperatura otimizado para a determinação de Si através da molécula de SiO, após preparo de suspensão de catalisadores gastos da indústria petroquímica com 0,14 mol L ⁻¹ de HNO ₃ por HR-CS MAS.	27
Tabela 3. Programa de aquecimento do micro-ondas MLS 1200 MEGA usado para a decomposição das amostras de catalisadores.	28
Tabela 4. Programa de aquecimento do microondas MLS 1200 MEGA usado para a decomposição de amostras de catalisadores.....	29
Tabela 5. Parâmetros de mérito obtidos para V, Fe e Ni por HR-CS AAS com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO ₃ 0,14 mol L ⁻¹ e foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.	38
Tabela 6. Resultados (em mg g ⁻¹ , n=3) para concentrações de V, Fe e Ni com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO ₃ 0,14 mol L ⁻¹ , assim como resultados (em mg g ⁻¹ , n=3) para concentrações de V, Fe e Ni em amostras digeridas de catalisadores. Para determinação foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.....	39
Tabela 7. Parâmetros de mérito obtidos para Si via molécula de SiO com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO ₃ 0,14 mol L ⁻¹ e foram fixadas temperaturas de pirólise de 700 °C e a atomização de 2300 °C.	44
Tabela 8. Resultados (em m/m, n=3) para concentração de Si por via da molécula SiO com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO ₃ 0,14 mol L ⁻¹ e foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.....	44

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

CCD – dispositivos de carga acoplada (do inglês, *charge-coupled device*)

DEMON – monocromador duplo de alta resolução (do inglês, *double-echelle monochromator*)

CRM – material de referência certificado (do inglês, *certified reference material*)

CV AAS - espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (do inglês *cold vapor atomic absorption spectrometry*)

ET AAS – espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês *electrothermal atomic absorption spectrometry*)

FAAS - espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês *flame absorption spectrometry*)

FCC – craqueamento catalítico fluidizado (do inglês *fluid catalytic cracking*)

HG AAS - espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (*hydride generation atomic absorption spectrometry*)

HG AFS - espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (do inglês, *hydride generation atomic fluorescence spectrometry*)

HR-CS AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês *high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

HR –CS MAS – espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (do inglês *high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry*)

ICP – MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

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

LS AAS – espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (do inglês *line source atomic absorption spectrometry*)

XRF – fluorescência de raios X (do inglês *x-ray fluorescence spectrometry*)

XPS – Espectroscopia de fotoeletrons excitados por raios X (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

RESUMO

O presente trabalho descreve a utilização da espectrometria de absorção atômica ou molecular de alta resolução com fonte contínua aliada ao preparo da amostra por suspensão para a quantificação simultânea de V, Fe e Ni, assim como a determinação de Si, por meio da molécula SiO em catalisadores gastos advindos de processos de craqueamento catalítico. As medições simultâneas foram possíveis na região da linha secundária do V em 305,633 nm, que abrange linhas secundárias de Fe e Ni. Para a quantificação de Si, foi utilizado o comprimento de onda de 231,8668 nm, correspondente a uma banda rotacional fina associada à molécula de SiO. As condições experimentais foram avaliadas por meio do condicionamento de tubo de grafite e avaliação das temperaturas de pirólise e atomização. Calibração com soluções aquosas foi adotada para a determinação de V, Fe e Ni, resultando em limites de detecção de 0,03; 0,9 e 0,04 mg g⁻¹, respectivamente. Para a quantificação de Si, a calibração foi conduzida utilizando material de referência certificado preparado em suspensão, resultando em limite de detecção de 0,5 % (m/m). A exatidão dos métodos foi atestada por meio da análise de materiais de referência certificados ou pela comparação com métodos alternativos, com resultados estatisticamente condizentes.

Palavras chaves: Análise de catalisadores; Suspensões; Espectrometria de absorção atômica; Espectrometria de absorção molecular em forno de grafite

ABSTRACT

The present work describes the use of high resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry with slurry sample introduction for the simultaneous quantification of V, Fe and Ni, as well as the determination of Si by monitoring the SiO molecule spectrum in spent catalyst samples from catalytic cracking process. Simultaneous measurements were carried out in the spectral region that encompasses the V secondary line at 305.633 nm, whereas the SiO rotational band at 231.9373 nm was monitored for the determination of Si. Experimental conditions, which include the evaluation of graphite tubes and pyrolysis and atomization/vaporization temperatures were evaluated. Calibration against aqueous standards was employed to determine V, Fe and Ni, resulting in detection limits of 0.03; 0.9 and 0.04 mg g⁻¹, respectively. For Si quantification, the calibration was carried out using a rock certified reference material prepared as slurries sample, resulting in a detection limit of 0.5% (m/m). The accuracy of the methods was attested by means of the analysis of certified reference materials and/or by comparison with alternative methods.

Keywords: catalytic analysis, slurry samples, atomic absorption spectrometry, molecular absorption spectrometry in graphite furnace.

1. INTRODUÇÃO

Processos químicos, petroquímicos e de refino de petróleo vêm utilizando extensamente catalisadores à base de alumina/zeólita, devido as suas propriedades físicas e químicas. Porém, o tempo de utilização desses catalisadores pode ser reduzido dependendo das condições do processo que será empregado, gerando uma diminuição do desempenho e por consequência a substituição por outro catalisador (BUSCA *et al.*, 2014). A desativação do catalisador pode ser causada, principalmente, por fatores de degradação térmica, desgaste ou por contaminação com metais. A contaminação por metais é devida à deposição de metais, ditos envenenadores, na superfície do catalisador alterando a sua estrutura, atividade catalítica e sua seletividade (CHAINET, 2011; HORŇÁČKOVÁ *et al.*, 2013).

Um dos processos da indústria petroquímica responsável pela geração de catalisadores gastos consiste no craqueamento catalítico fluidizado (FCC), que é responsável pela conversão de frações pesadas do petróleo em produtos mais leves. Nestes processos, pode ocorrer contaminação por metais, como ferro, níquel e vanádio, que irão afetar o desempenho desses catalisadores (BUSCA *et al.*, 2014; SANTELLI *et al.*, 2008). Desta forma, a determinação de metais, como V, Fe e Ni, que causam o envenenamento, assim como Si, que faz parte da constituição dos catalisadores gerados na indústria de FCC, é de crucial importância.

As técnicas instrumentais mais comuns levando em consideração a concentração em níveis traço de elementos químicos em petróleo e produtos de petróleo incluem espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de fluorescência de raios-x (XRF) (SÁNCHEZ *et al.*, 2013). No entanto, o desempenho de métodos que envolvem essas técnicas pode ser diminuído em função da etapa de preparo de amostras, já que se têm dificuldades referentes à decomposição de amostras de natureza predominantemente inorgânica, como catalisadores (RODRIGUES *et al.*, 2007).

Neste âmbito, uma alternativa para o preparo de amostra é o uso de suspensão, que usa a amostra sólida, sem a sua decomposição,

além de possuir vantagens como requerer menos tempo, menor risco de contaminação ou perda de analito e menor consumo de reagentes (HUSÁKOVÁ *et al.*, 2017).

O uso de preparo por suspensão vem sendo aplicado com sucesso para a determinação de elementos traço em diferentes amostras por espectrometria de absorção atômica (FERREIRA *et al.*, 2010). A espectrometria de absorção atômica (AAS) se torna mais atraente para a determinação desses elementos devido às modificações instrumentais que resultaram na espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), a qual possui vantagens em relação à técnica clássica, tal como a possibilidade de determinação simultânea, assim a potencial determinação de não-metals por meio do monitoramento do espectro de moléculas diatômicas (DOBROWOLSKI *et al.*, 2012; VALDIVIA *et al.*, 2018).

Assim, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de métodos analíticos simples e rápidos para a determinação simultânea de Fe, Ni e V, assim como determinação de Si via molécula SiO, utilizando a espectrometria de absorção atômica ou molecular de alta resolução com fonte contínua, aliada ao preparo das amostras na forma de suspensões.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Catalisadores gastos da indústria de refino de petróleo

Os catalisadores são definidos como uma substância (gás, sólido ou líquido) que permite aumentar a taxa de desenvolvimento e a seletividade de uma reação sem ser consumido durante a mesma, de modo que tem-se a ideia de que tal substância manterá suas propriedades catalíticas ao longo da reação. Tal fato não ocorre, já que na prática suas propriedades físicas e químicas são alteradas durante os processos industriais, diminuindo assim sua atividade e seletividade, ou seja, os catalisadores são desativados (GUISNET; RIBEIRO, 2007)

O uso de catalisadores em processos industriais tem se mostrado fundamental, já que 90% dos processos químicos, petroquímicos e de refino do petróleo envolvem pelo menos um passo catalítico (LI *et al.*, 2016). Dessa forma, as pesquisas na área de catalise buscam catalisadores mais eficientes, com alta produtividade, seletividade e baixo consumo de energia. Neste sentido, catalisadores heterogêneos (aqueles que existem em fases diferentes do reagente, sendo geralmente sólidos) são tipicamente escolhidos (BUSCA *et al.*, 2014; ROSS, 2012).

Um dos problemas do uso de catalisadores heterogêneos sólido está relacionado à perda da atividade do catalisador com o decorrer do tempo. O tempo de uso do catalisador vai depender de suas características e do processo que estão sendo usados, podendo os mesmos ser desativados através de diversos mecanismos químicos e físicos (CERQUEIRA *et al.*, 2008). Cerqueira *et al.* (2008) comenta que as principais causas de desativação são referentes aos mecanismos químicos, o que inclui o envenenamento por metais. O envenenamento por metais é a adsorção de impurezas nos sítios ativos do catalisador, levando a uma redução da atividade catalítica, seletividade e alteração na estrutura da superfície do catalisador (CERQUEIRA *et al.*, 2008; ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Atualmente, são empregados 750.000 toneladas/ano em processos de refino de petróleo e em outros processos industriais, sendo de grande importância para o mercado mundial, contribuindo com cerca de 35% do PIB global (Fu *et al.*, 2018). Sendo assim, uma rápida e inesperada desativação pode gerar prejuízos para a economia.

Entre os processos industriais, os catalisadores de refino, usados em processos de unidades de hidrotreatamento e FCC, são os que mais

contribuem para o mercado mundial (LI *et al.*, 2016). As unidades de FCC envolvem os principais processos de refino do petróleo e nessas unidades ocorre a conversão de matérias primas pesadas em materiais mais valiosos, como gás liquefeito de petróleo e nafta, que utilizam um catalisador para converter as frações pesadas (hidrocarbonetos de maior massa molar) do petróleo em produtos mais leves (hidrocarbonetos de menor massa molar) (BUSCA *et al.*, 2014; CERQUEIRA *et al.*, 2008).

Os catalisadores usados em FCC são compostos por uma matriz inerte, zeólito cristalino, uma matriz ativa (alumina) e um ligante (sílica-alumina). O zeólito é composto de alumina e sílica tetraédrica, cada um contendo um átomo de alumínio ou um átomo de silício no centro cercado por átomos de oxigênio nos cantos. A alumina tetraédrica é a responsável pelos sítios ácidos que fornecem a maior parte da atividade. (MUSTAFA *et al.*, 2015) (CERQUEIRA *et al.*, 2008).

Os componentes de um catalisador de FCC fornece uma maior atividade catalítica com mais poros, quando usando uma alumina amorfa, o qual permite a entrada de moléculas maiores. Uma matriz ativa também protege o zeólito da desativação prematura, como impurezas de Ni e V. (MUSTAFA *et al.*, 2015) (CERQUEIRA *et al.*, 2008).

Porém, em processos FCC o catalisador passa por condições severas, podendo sofrer processo de desativação, o qual pode ser devido à desativação hidrotérmica ou deposição de produtos orgânicos pesados. Pode ocorrer, ainda, a desativação por envenenamento dos sítios ativos por elementos contidos na matéria prima (por exemplo, metais). Em ambos os casos o desempenho do catalisador é afetado, sendo o mesmo substituído por outro catalisador. O catalisador substituído ou comumente chamado de catalisador gasto, contem entre 0,4 – 2,5% em peso de coque. Cu, Fe, Ni e V e outros metais contaminantes, encontram-se em ordem de ppm em matérias primas de petróleo, o que leva a efeitos no desempenho do catalisador (MUSTAFA *et al.*, 2015). Em trabalhos anteriores, Sun *et al.*, 1998 encontrou em forma de óxidos níveis de 3225 ppm de Ni e 3518 ppm de V, através do encapsulamento dos metais e após análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

e o destino desse catalisador gasto vai depender das suas características e composição, podendo ser enviado para recuperação de metais valiosos ou para a indústria. Assim, os catalisadores podem ser tratados como resíduos sólidos e descartados de acordo com as normas atuais de tratamento de resíduos sólidos (BUSCA *et al.*, 2014; WALLENSTEIN

et al., 2013). O custo para a indústria de substituição de catalisador totaliza bilhões de dólares por ano, e em processos de FCC o catalisador pode ser desativado em alguns segundos (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Em relação às desativações do catalisador, umas das mais prejudiciais é a desativação por metais, na qual metais como V, Ni, Fe, Ca e Na se depositam continuamente na superfície do catalisador causando o envenenamento da sua superfície, diminuindo assim a sua eficiência e aumentando reações de desidrogenação. Estas reações resultam em produção de excesso de hidrogênio e coque (retenção de hidrocarbonetos), que afetam o desempenho da FCC, gerando mais resíduos sólidos (ETIM *et al.*, 2016; WALLENSTEIN *et al.*, 2013). Outro elemento que também pode desativar os catalisadores no FCC é o Si, afetando processos de hidrogenação e tratamento hidrológico (AMARO; FERREIRA, 2004).

Existem diversos estudos relacionados aos catalisadores gastos, os quais incluem o processo de desativação, a contaminação por metais, estudos das propriedades físico-químicas, além do reuso desses catalisadores (BUSCA *et al.*, 2014; ETIM *et al.*, 2016; FU *et al.* 2018; JIANG *et al.*, 2018; WALLENSTEIN *et al.*, 2013). Outra aplicação interessante, visto que ocorrem contaminações ao longo de processo, é a composição desses catalisadores gastos e os potenciais contaminantes, em especial metais (AMORIM *et al.*, 2007).

2.2. Vanádio, ferro e níquel em catalisadores gastos da indústria petroquímica

Vanádio, ferro e níquel são comumente encontrados em processos de refino de petróleo. Estes elementos, em particular, são responsáveis por mudanças na seletividade e na estrutura de catalisadores, ocorrendo perda na atividade catalítica (BUSCA *et al.*, 2014). Assim sendo, esses metais se depositam no catalisador alterando a via principal da reação, gerando reações de desidrogenação que resultam em produtos indesejáveis, como hidrogênio e coque, além do V destruir a estrutura do zeólito cristalino (WALLENSTEIN *et al.*, 2013; ETIM *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2018).

Embora, tenha publicações a cerca do envenenamento de catalisadores FCC por esses metais, são escassos os estudos a cerca da quantificação nesses catalisadores. Na literatura, encontram-se comumente publicações envolvendo amostras similares a estes

catalisadores, como por exemplo materiais sólidos à base de óxidos, sendo determinados por diferentes técnicas.

Elementos como Fe, V e Ni também são citados em publicações envolvendo determinação desses elementos em outras amostras de petróleo e produtos de petróleo, como cinzas de combustíveis, óleo cru, usando técnicas como AAS, ICP-MS, ICP- OES. XRF (AMORIM *et al.*,2007).

2.3. Silício

O Si é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, podendo ser encontrado em diversos materiais, como solos, rochas, atmosfera, catalisadores, entre outros (BOSCHETTI *et al.*, 2016). Na indústria petroquímica, o mesmo pode estar em concentrações que variam de 0,001 a 100 mg kg⁻¹, podendo fazer parte da composição de catalisadores de zeólitos de FCC, como tetraedros SiO₄, assim como podem ser potenciais contaminantes, causando o envenenamento de catalisadores em processos de FCC (CHAINET *et al.*, 2011; HORŇÁČKOVÁ *et al.*,2013; KOWALEWSKA *et al.*, 2016).

A determinação de Si pode ser considerada uma tarefa desafiadora, já que este é um elemento abundante na crosta terrestre e normalmente envolve um pré-tratamento de amostras complexo (KOWALEWASKA, *et al.*, 2016). Kowalewaska *et al.* (2016) comenta sobre as principais técnicas comumente utilizadas para determinação de Si, os quais são ICP-MS, ICP-OES, AAS, gravimetria, espectrometria UV-VIS, análise de ativação de nêutrons e XRF. Entre essas técnicas, a AAS, pode ter alguns inconvenientes, já que há risco significativo de contaminação e de formação de carbetos de Si, que são estáveis, dificultando a atomização. As moléculas de SiO, por sua vez, são relativamente voláteis e podem ser vaporizadas na etapa de pirólise (BOSCHETTI *et al.*, 2016; KOWALEWSKA; PILARCZYK; GOŚCINIAK, 2016; LUZ; OLIVEIRA, 2014).

Em produtos de petróleo, a determinação de Si foi proposta pela primeira vez por Amaro e Ferreiro, os quais determinaram Si em nafta por ET AAS após diluição em tolueno. No entanto, houve problemas devido à formação de SiO e SiC (CHAINET *et al.*, 2011). Na literatura, não se encontra a cerca da determinação de Si em catalisadores. Considerando publicações em outras amostras advindas da indústria petroquímica, tem-se a determinação de Si em óleos vegetais e biodiesel usando HR-CS FAAS (OLIVEIRA *et al.*, 2012), determinação de Si em

oleo cru, diesel e gasolina por LS GF AAS (LUZ; OLIVEIRA, 2014), determinação de Si em nafta usando ICP-OES (GAZULLA *et al.*, 2017) e determinação de Si em biomassa e produtos de pirólise via HR-CS AAS (NAKADI *et al.*, 2018).

Visando diminuir problemas relacionados a perdas de Si principalmente em amostras complexas, uma alternativa para a determinação seria através da molécula de SiO por espectrometria de absorção molecular (MAS). Tal análise pode ser feita adicionando um reagente em excesso para formar a molécula diatômica ou com uso de amostras cujo formador da molécula esteja presente na amostra, como no caso dos catalisadores (BUTCHER, 2013). Atualmente, não existe publicações determinando Si por via da molécula SiO, apenas tem-se artigos envolvendo o estudo de SiO como potencial interferente espectral.

2.4. Preparo de amostras por suspensão

Atualmente, há um significativo enfoque no desenvolvimento de métodos que permitam reduzir a quantidade de processos para manuseio de amostras sólidas, sendo mais proeminentes a análise direta de sólidos e o preparo de amostras por suspensão. A análise por suspensão é uma técnica que vem sendo aceita e frequentemente utilizada, já que apresenta resultados analíticos confiáveis e reproduzíveis e vantagens frente à utilização de métodos de digestão (DOBROWOLSKI *et al.*, 2012; MIERZWA *et al.*, 1997; SCACCIA; MECOZZI, 2012).

O preparo por suspensão consiste em promover a dispersão do sólido em uma fase líquida que pode ser transportada como soluções, permitindo a determinação direta do analito. Para obter suspensões homogêneas e estáveis que influenciam na precisão e exatidão, alguns parâmetros experimentais devem ser otimizados, como o tamanho da partícula, a massa da amostra para o volume total, além de adição de estabilizantes. A escolha da técnica de calibração adequada também é uma questão importante, podendo ser usada a calibrações com padrões aquosos, assim como a calibração com materiais de referência certificados (FERREIRA *et al.*, 2010).

Dentre as vantagens desta técnica de preparo de amostra, destaca-se a redução de tempo no preparo de amostras, minimizando a contaminação e riscos de perdas de analitos voláteis, economia de reagentes, além de existir a possibilidade de uso de auto-amostrador e

possibilidade de adoção de calibração com padrões aquosos (DOBROWOLSKI *et al.*, 2012; MIERZWA *et al.*, 1997; SCACCIA; MECOZZI, 2012).

Comparadas com técnicas de digestão para a preparação de solos e sedimentos, por exemplo, esta técnica pode ser mais bem ajustada já que reduz a perda de analitos que poderiam ser volatilizados durante o processo de preparo da amostra, possui menor risco de contaminação, além de reduzir o uso de reagentes perigosos ou corrosivos (DOBROWOLSKI *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2010; HUSÀKOVÀ *et al.*, 2017)

Revisões sobre preparo de suspensão foram reportadas. Ferreira *et al.* (2010) apresentaram as principais publicações entre 2004 a 2009, demonstrando que o preparo de suspensão tem sido bastante utilizado em pesquisas para determinação de elementos traços usando espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), ET AAS, espectrometria atomização com geração química de vapor (CV AAS), espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG AAS), espectrometria de fluorescência atômica (HG AFS), ICP-OES, ICP-MS. CAL-PRIERO *et al.* (2001) apresentou sobre as publicações para análise direta de amostras sólidas por ETAAS no período de 1990 a 2000, ambas revisões demonstram que diferentes tipos de amostras foram usadas, como por exemplo: amostras biológicas, produtos de cereais, peixes, plantas, amostras geológicas, solos, sedimentos, óxidos de alumínio, entre outros.

Ainda que disponha de varias citações relacionadas ao preparo de suspensão, são poucos autores que propuseram determinação de elementos em catalisadores gastos da indústria petroquímica. Comumente são encontradas publicações com enfoque na determinação de metais em amostras a base de óxidos ou outros tipos de catalisadores, como por exemplo: Garcia *et al.* (2014) determinou ouro em catalisadores heterogêneos usando FAAS aliada ao preparo por suspensão.

2.5. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

A HR-CS AAS constitui uma redefinição da espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS), sendo uma ferramenta útil para a análise de amostras complexas.

As mudanças instrumentais comparadas ao equipamento convencional estão na fonte de radiação, monocromador e detector. Esses equipamentos usam uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, com emissão na faixa contínua de 190 a 850 nm, um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double Echelle Monochromator) e um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) (FERREIRA *et al.*, 2018). Esse desenvolvimento da HR-CS AAS também permitiu superar limitações da LS AAS, viabilizando também a determinação analítica dos elementos por meio do monitoramento do espectro de moléculas diatômicas (CACHO *et al.*, 2018).

Em termos de atomização, tanto a LS AAS quanto a HR-CS AAS, podem ser equipados por diferentes atomizadores, sendo os mais utilizados chama e forno de grafite (HOLLER *et al.*, 2009). Porém, o HR-CS ET AAS possui vantagens frente ao instrumento convencional, como o monitoramento de diferentes analitos com uso de apenas uma lâmpada, três modos de visualização de dados, melhor razão sinal/ruído, maior eficiência em eliminação de fundo, assim como a capacidade de determinações simultâneas (BORGES *et al.*, 2005; POZZATTI *et al.*, 2017).

Levando em consideração a vantagem de possuir capacidade de determinação simultânea, nota-se que a mesma vem sendo utilizada para análise de amostras complexas. Para tal, alguns requisitos devem ser atendidos, que incluem (i) os analitos devem possuir linhas de absorção próximas, de modo que estejam dentro do intervalo espectral acessível ao detector, e (ii) deve existir uma condição térmica de compromisso entre os analitos (ALMEIDA *et al.*, 2018; GOMEZ-NIETO *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos vêm sendo reportados envolvendo determinação simultânea usando HR-CS AAS em diferentes aplicações, por exemplo, Cr e Fe em petróleo bruto (DITTERT *et al.*, 2009), Cd e Fe em grãos e solos (DOS SANTOS *et al.*, 2009), Fe e Ni, em óleos vegetais (TRINDADE *et al.*, 2015), Fe e Ni em vegetais (POZZATTI *et al.*, 2017), Fe e Ni em óleos vegetais usando otimização multivariada após extração ácida assistida por ultrassom (ALMEIDA *et al.*, 2018) e mais recentemente V, Fe e Ni em cinzas de combustíveis usando amostrador sólido (VALDIVIA *et al.*, 2018).

2.6. Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS)

Inicialmente, a absorção molecular foi estudada visando como potenciais interferentes espectrais, no caso dessa absorção coincidir com as linhas de absorção atômica. Após, foi observado que os espectros de absorção poderiam ser usados para determinação analítica. Com as mudanças instrumentais de HR-CS AAS, limitações encontradas em instrumentos convencionais para determinação de não metais foram superadas, podendo ser determinados através de moléculas diatômicas na fase gasosa. (WELZ *et al.*, 2009; BUTCHER *et al.*, 2013).

A HR-CS MAS permite a determinação de moléculas diatômicas em que um dos átomos é o analito de interesse, como por exemplo: o não metal, tal fato é devido a combinação do detector CCD e do monocromador de alta resolução o qual visualizam estruturas rotacionais finas com larguras que se assemelham a linhas atômicas. Cada uma dessas linhas pode ser usada para fins analíticos (ZANATTA *et al.*, 2018).

Esta técnica vem sendo bastante aplicada, o que inclui a determinação de iodo por via de moléculas CaI e SrI (ZANNATA *et al.*, 2017), determinação de fósforo, enxofre e halogênios (WELZ *et al.*, 2009), determinação de alumínio e flúor (BUTCHER *et al.*, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos simples e rápidos para a determinação simultânea de Fe, Ni e V e para a determinação individual de Si em catalisadores gastos advindos da indústria petroquímica utilizando a espectrometria de absorção atômica (para Fe, Ni e V) ou molecular (para Si) de alta resolução com fonte contínua com atomização eletrotérmica, com amostras preparadas na forma de suspensão.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar os elementos Fe, Ni e V simultaneamente em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica.
- Determinar Si em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica através do monitoramento do espectro rotacional fino da molécula de SiO.
- Avaliar o comportamento térmico dos analitos, por meio de curvas de pirólise e atomização.
- Avaliar diferentes condicionamentos do forno de grafite, incluindo o uso ou não de plataforma de L'vov.
- Determinar os parâmetros de mérito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizador de forno de grafite e com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos foi utilizado. Fornos de grafite com ou sem plataforma, recobertos com grafite pirolítico (Analytik Jena), com aquecimento transversal, foram utilizados. As medidas simultâneas foram realizadas na linha secundária do V em 305,633 nm (20% de sensibilidade), na linha de 305,745 com 0,17% de sensibilidade relativa do Fe e em 305,764 nm, na linha com 3,3 % de sensibilidade relativa do Ni. Para a determinação de Si, a absorção molecular foi medida a 231,9373 nm, a qual não possui sobreposição com linhas atômicas de Ni. A digestão das amostras foi feita em forno digestor assistido por micro-ondas, modelo MLS 1200 MEGA (Milestone, Sorisole, Itália) em frascos de perfluoroalcoxi (PFA). Para pesagem das amostras e reagentes, balança analítica modelo MarkM 254 Ai (Bel Engineering, Milão, Itália), foi utilizada.

Com intuito de moer as amostras de catalisadores, um moinho de bolas modelo MM20 (Retsch, Alemanha), foi utilizado.

Para a determinação simultânea de V, F e Ni e determinação de Si foi utilizada a técnica de HR-CS AAS e HR-CS MAS com atomização eletrotérmica. O programa de temperaturas empregado para determinação de V, F e Ni está exposto na Tabela 1. Já para o Si, o programa de temperatura está disposto na Tabela 2.

Tabela 1. Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de V, Fe e Ni em suspensões de catalisadores com 0,14 mol L⁻¹ de HNO₃ por HR-CS ET AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	80	6	15	2,0
Secagem	110	5	10	2,0
Pirólise	900	100	10	2,0
Atomização	2600	1500	12	0,0
Limpeza	2700	500	5	2,0

Tabela 2. Programa de temperatura otimizado para a determinação de Si através da molécula de SiO, após preparo de suspensão de catalisadores gastos da indústria petroquímica com 0,14 mol L⁻¹ de HNO₃ por HR-CS MAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	80	6	10	2,0
Secagem	110	5	10	2,0
Pirólise	700	100	10	2,0
Vaporização	2300	1500	5	0,0
Limpeza	2500	500	5	2,0

4.2. Reagentes, amostras e soluções

Para todas as diluições de padrões e amostras foi utilizada água deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹. Soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ de V, Fe e Ni (Specsol, Curitiba-PR) foram utilizadas em todos os experimentos. Para o preparo da suspensão foi utilizado HNO₃ (Labsynth, São Paulo), destilado abaixo do ponto de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha).

Na preparação das suspensões foram utilizados tubos de fundo cônico graduados de polipropileno (PP) de 15,0 ou 50,0 mL (Techno Plastic Products Ag., Zollstr, Suíça ou Ionlab, Curitiba-PR, Brasil). Para agitar a suspensão foi utilizada ponteira de 1000 µL. Além disso, amostras de catalisadores gastos provenientes de refinarias de petróleo foram utilizadas nas otimizações dos métodos e analisadas posteriormente para a determinação de Fe, Ni, V e Si. Material de referência certificado (CRM) de rocha TDB-1 (CCRMP, Ottawa, Canadá), WPR-1 (CCRMP, Ottawa, Canadá) e WGB-1 (CCRMP, Ottawa, Canadá) com 24%, 17%, 23% de Si respectivamente, foram usados para determinação dos parâmetros de mérito e procedimentos para efeitos de avaliação da exatidão e precisão do método desenvolvido para determinação de Si.

4.3. Procedimento experimental

4.3.1. Preparo da suspensão

As amostras de catalisadores foram moídas em moinho de bolas e passadas em uma malha de poliéster seletiva a partículas com diâmetro $\leq 45 \mu\text{m}$. Após este processo, alíquotas de aproximadamente 10 ou 5 mg foram pesadas e transferidas para tubos de polipropileno de 15 mL, nos quais foi adicionada solução $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 destilado e ao final diluído para o volume de 10 mL.

Antes de cada análise, as suspensões foram homogeneizadas por agitação mecânica e 20 μL foram injetados no tubo de grafite. Para manter as partículas sólidas suspensas, as suspensões foram agitadas com ponteira imediatamente antes de cada leitura.

4.3.2. Digestão

Cerca de 0,5 g de amostra de catalisador advindo do craqueamento catalítico foi pesado em balança de precisão diretamente em vasos de PFA do forno de micro-ondas e adicionados a cada tubo 4 mL de HNO_3 ; 10 mL de HCl e 0,5 mL de HF . Após a adição as amostras foram mantidas sob repouso por uma hora e em seguida, os vasos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento presente na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento do micro-ondas MLS 1200 MEGA usado para a decomposição das amostras de catalisadores.

Tempo de permanência (min)	Potência (W)
2	250
2	0
6	250
5	400
5	650

Ao término do primeiro programa de aquecimento, adicionou-se 0,3 g H_3BO_3 e a solução resultante submetida ao programa de aquecimento descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento do microondas MLS 1200 MEGA usado para a decomposição de amostras de catalisadores.

Tempo de permanência (min)	Potência (W)
3	200
2	0
2	400
2	500

Ao final das digestões, as amostras foram resfriadas naturalmente e diluídas com água deionizada até o volume final de 50 mL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com intuito de viabilizar a determinação de V, Fe, Ni e Si, o desenvolvimento do método envolveu a otimização de parâmetros experimentais. Assim sendo, estudos do preparo da suspensão foram realizados de modo a buscar estabilização e homogeneidade da suspensão, algo frequentemente alcançado com a adição de surfactantes e ácidos (SANTOS *et al.*, 2018). Nesse sentido, foram realizados testes com 10% m/v de Triton X-100 e 0,14 mol L⁻¹ de HNO₃ destilado. Observou-se que ao utilizar o surfactante havia a formação de espuma e não houve aumento significativo na estabilização da suspensão, medido pelo tempo requerido para que as partículas sólidas fossem decantadas no interior do tubo. Isto é provavelmente devido à elevada densidade relativa das partículas do catalisador sob análise. Um aumento significativo na viscosidade da solução seria requerido – algo que adicionaria complexidade ao processo de preparo das suspensões e à eliminação da matriz na etapa de pirólise. Decidiu-se, portanto, não utilizar surfactantes no preparo. Já o uso de HNO₃ é reconhecidamente importante para estabilizar quimicamente os íons metálicos eventualmente extraídos em solução.

De modo a tornar o método mais simples e rápido, a suspensão foi preparada adicionando-se somente HNO₃ e com base na agitação mecânica antes da introdução no forno de grafite, sendo a mesma eficiente para manter a homogeneidade da suspensão.

Para avaliar o comportamento térmico dos analitos no padrão e na amostra, otimizações foram realizadas para ambos, levando à adoção de condições de compromisso mais adequadas. É importante ressaltar que todas as otimizações foram realizadas introduzindo 20 µL da suspensão no forno de grafite, por meio de um amostrador automático.

De modo a organizar os resultados e discussões, as seções seguintes serão subdivididas em relação à determinação simultânea de V, Fe e Ni e à determinação de Si por meio da molécula de SiO.

5.1. Determinação simultânea de V, Fe e Ni por HR-CS AAS

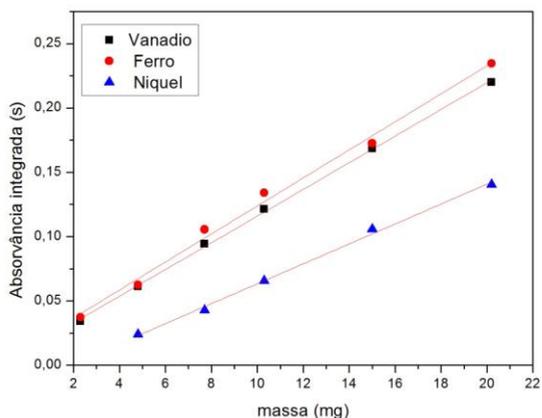
5.1.1. Estudos sobre o preparo da suspensão

Com intuito de verificar a eficiência da extração de V, Fe e Ni, fez-se a análise do sobrenadante, obtido após centrifugação, e comparou-se com o sinal obtido para os analitos na suspensão. Com

base neste processo, estimou-se a eficiência de extração em 22%, 4,5% e 3,0% para V, Fe e Ni, respectivamente.

Estudos para verificar o efeito decorrente da variação da massa no sinal analítico foram realizados e estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 Efeito do aumento de massa de catalisador utilizado para o preparo da suspensão sobre o sinal de absorvância integrada obtido para Fe, Ni e V por HR-CS AAS. As suspensões foram preparadas em HNO_3 0,14 mol L^{-1} e foram adotadas temperaturas de pirólise e atomização de 900°C e 2500 °C, respectivamente.



De acordo com a Figura 1, observam-se correlações lineares, atestadas numericamente pelos coeficientes de correção 0,9990; 0,9925 e 0,9962 para V, Ni e Fe respectivamente. Tal fato demonstra que ocorreu um aumento linear do sinal analítico com o aumento da massa de catalisador utilizado para o preparo da suspensão. Desta forma, observa-se que o sinal analítico não é negativamente influenciado pela massa utilizada para preparo da suspensão na faixa investigada, o que adiciona robustez ao método de preparo. Massas de 10 mg para volumes de 10 mL foram selecionadas para o preparo das suspensões.

5.1.2. Curvas de pirólise e atomização

As otimizações em HR-CS ET AAS consistem na avaliação das condições térmicas, ou seja, construção de curvas de pirólise e atomização para adoção das temperaturas adequadas e avaliação dos diferentes condicionamentos do forno de grafite (com e sem uso de

plataforma). É necessário ressaltar que as otimizações foram realizadas para padrões aquosos e amostra, preparada na forma de suspensão.

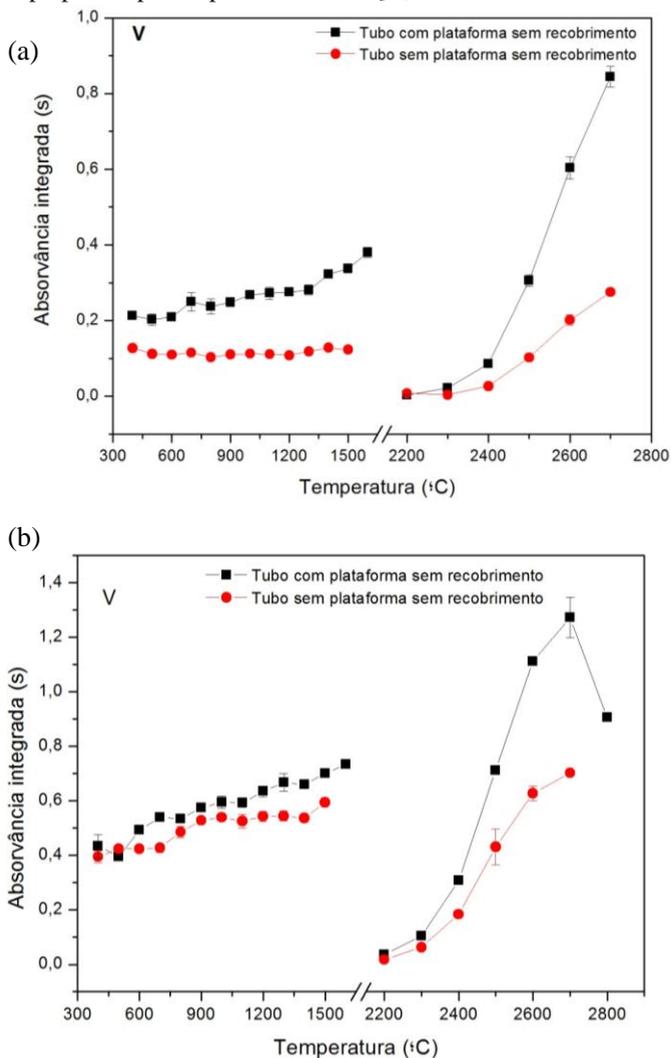
Modificadores químicos permanentes (W, Zr, Nb e Ta), termicamente depositados no forno de grafite foram avaliados. Entretanto, ocorreu a diminuição do sinal analítico para o vanádio, sugerindo prejuízo ao processo de atomização. A diminuição do sinal analítico pode ser decorrente de uma forte interação entre modificador e analito, seja formando compostos intermetálicos, carbetos ou oxicarbetos, dificultando a conversão a átomos livres na etapa de atomização, além de propiciar efeitos de memória (AMBROZINI, *et al.* 2009). O efeito do emprego da plataforma de L'vov também foi estudado, já que o uso da mesma pode propiciar ambientes mais isotérmicos, por consequência sinais mais reprodutíveis (SKOOG, 2009).

No total foram construídas quatro curvas de pirólise e atomização para cada analito, resultando em doze curvas para os três analitos. A faixa de temperatura avaliada na etapa de pirólise foi de 400 a 1500 °C e na etapa de atomização de 2200 a 2800 °C, em intervalos de 100 °C.

Em relação às curvas de pirólise e atomização, a temperatura de pirólise ideal é a maior temperatura na qual não há perda do sinal analítico, o que implica em eliminação mais eficiente da matriz. Já a temperatura de atomização ideal é a menor na qual se obtém o maior sinal analítico ou o perfil de sinal transiente mais favorável, especialmente para elementos refratários. Essas condições são base para a escolha das temperaturas ideais de pirólise e atomização, sendo as condições que proporcionam as melhores condições de estabilidade e sensibilidade.

As curvas de pirólise e atomização para V, Fe e Ni são mostradas nas Figuras 2, 4,5.

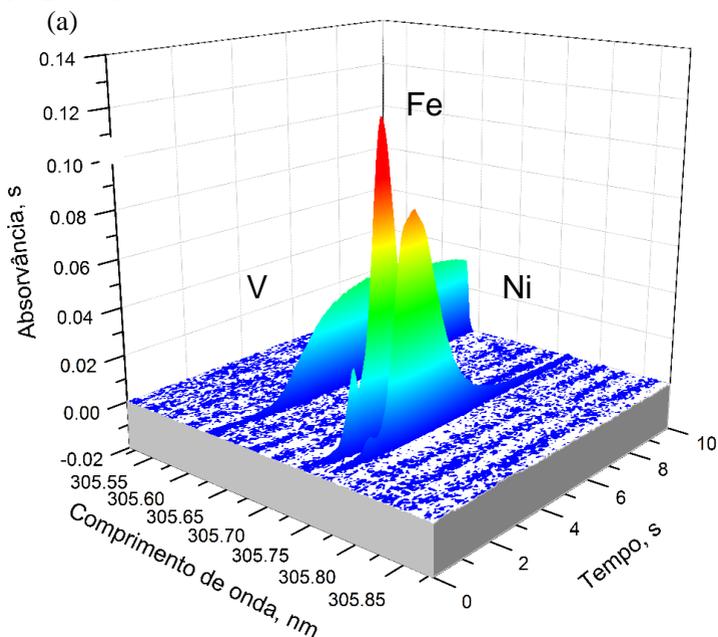
Figura 2. Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o V por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 0,14 mol L^{-1} .



Avaliando a Figura 2, pode-se observar que tanto para o padrão aquoso como para o catalisador ocorreu um aumento do sinal analítico com o aumento da temperatura de pirólise e atomização, para ambos

condicionamentos do tubo de grafite. A dependência da V com a temperatura possivelmente está relacionada à atomização lenta, decorrente da interação do V com o carbono, diminuindo a taxa de atomização do V. Consta-se também que em temperaturas de atomização, o uso da plataforma propicia maior sinal analítico, decorrendo de um aumento no efeito de memória, podendo ser observado no espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo, onde com o uso da plataforma o sinal analítico do V se apresentou alargado, esse fato pode ser explicado pelo fato do V ser um elemento refratário, necessitando de maiores temperaturas os quais são propiciadas pelo uso do tubo sem plataforma. Na Figura 3 é mostrado o perfil do sinal transiente para ambos condicionamentos do forno de grafite, comprovando o perfil alargado com uso de plataforma.

Figura 3. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo de catalisador após preparo da suspensão com $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . (a) Tubo com plataforma, $T_{py}=1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) Tubo sem plataforma. $T_{py}=900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2600 \text{ }^\circ\text{C}$.



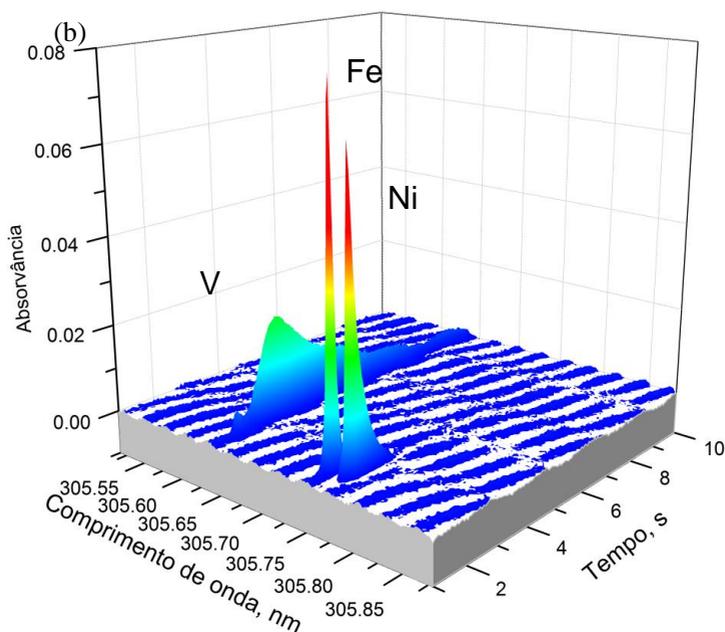
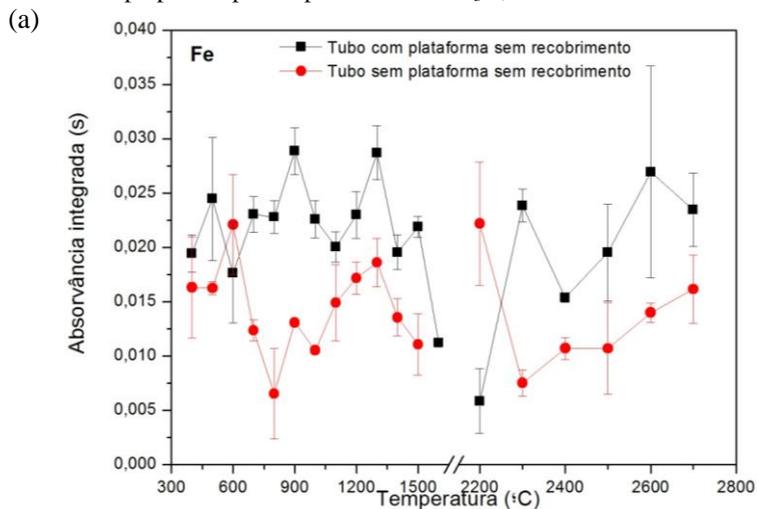
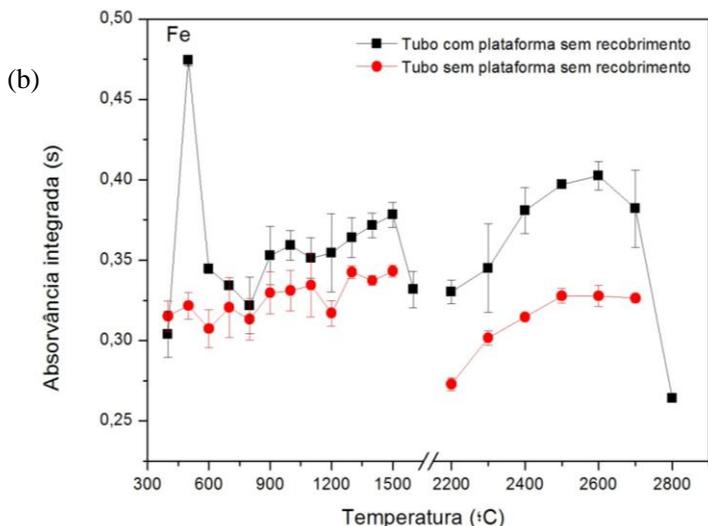


Figura 4. Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o Fe por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$.

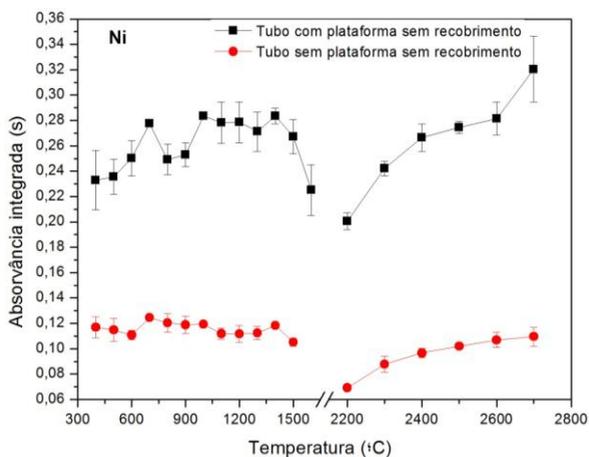


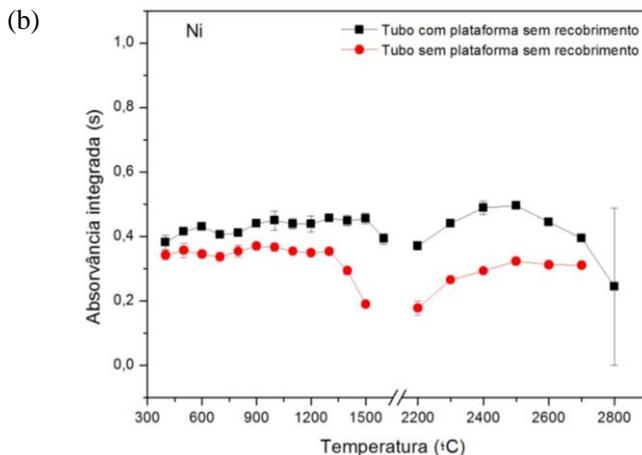


A Figura 4 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Fe. Avaliando os gráficos presentes na Figura 3, na etapa de pirólise o uso do tubo sem plataforma proporcionou uma estabilidade térmica com menores desvios comparados com o uso do tubo com plataforma. Em relação à etapa de atomização, com exceção do tubo com plataforma para a amostra, as condições levam a um aumento do sinal analítico com o aumento da temperatura, o que é evidente quando observado o perfil do sinal transiente (Figura 3.(a)).

Figura 5. Curvas de pirólise e atomização obtidas pelo preparo da suspensão para o Ni por HR-CS AAS. As suspensões foram. Em (a) observa-se o comportamento do padrão aquoso e em (b) o comportamento da amostra de catalisador preparado por suspensão em HNO_3 0,14 mol L^{-1} .

(a)





A Figura 5 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Ni. Observando os gráficos da Figura 5, nota-se que para a amostra (Figura 5 (b)) os perfis foram semelhantes aos obtidos para o padrão aquoso (Figura 5 (a)) contendo Ni. Nota-se que em temperaturas de atomizações superiores a 2500 °C para o catalisador (Figura 5(b)) ocorrem perdas difusionais em tubo com plataforma.

Embora as avaliações individuais das condições térmicas forneçam informações sobre o comportamento de cada analito, a análise multielementar requer a adoção de uma única condição ótima. Assim sendo, deve-se selecionar uma condição que se aproxime da idealidade para todos os elementos. De acordo com os dados observados, o melhor condicionamento para a determinação simultânea de V, Fe e Ni foi o tubo sem plataforma, já que o mesmo condicionamento proporcionou menor efeito de memória para o V e sinais transientes mais curtos para Fe e Ni, como observado na Figura 3.

Embora temperaturas maiores que 2600 °C sejam ideais para a maioria dos analitos, acima desta temperatura aumenta-se o desgaste do forno de grafite, além de gerar superaquecimento do sistema. Assim, a temperatura de atomização adotada foi de 2600 °C, sendo esta a menor temperatura em que se obteve o maior sinal analítico, sem acentuar a deterioração do forno de grafite. Para a etapa de pirólise, a temperatura adotada foi de 900 °C.

Desta forma, a condição térmica assumida entre o padrão e amostra que mais se aproxima das condições ideais para o três analitos

monitorados deve empregar tubo de grafite sem plataforma, tendo temperatura de pirólise de 900 °C e de atomização a 2600 °C.

5.1.3. Parâmetros de mérito e quantificação

Após otimizar os programas de temperatura e o preparo da amostra, o método foi aplicado a três amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica, com o intuito de quantificar V, Fe e Ni com uso de calibração com padrões aquosos.

A curva de calibração usando padrões aquosos se mostrou linear dentro das faixas de concentração estudadas. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de mérito. Limites de detecção na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ foram obtidos, sendo adequados à quantificação dos três elementos nas amostras de catalisadores, que contêm tipicamente concentrações elevadas para os elementos em questão. O limite de detecção foi calculado utilizando o desvio padrão de dez medições do branco multiplicado por três e dividido pela inclinação da curva de calibração aquosa, ao passo que o limite de quantificação foi calculado multiplicando-se o limite de detecção por 3,33.

Tabela 5. Parâmetros de mérito obtidos para V, Fe e Ni por HR-CS AAS com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO_3 0,14 mol L^{-1} e foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.

Parâmetro	V	Fe	Ni
Faixa de trabalho (mg L^{-1})	0,1-3,0	0,1-10,0	0,1-3,0
Coefficiente de correlação linear	0,9951	0,9955	0,9931
Sensibilidade (L mg^{-1})	0,723	0,0118	0,216
Limite de detecção (mg g^{-1})	0,03	0,9	0,04
Limite de quantificação (mg g^{-1})	0,09	3,0	0,1

Como aplicação analítica, três amostras reais de catalisadores gastos da indústria petroquímica analisadas. A Tabela 6 expõe os resultados obtidos a partir das quantificações.

Tabela 6. Resultados (em mg g⁻¹, n=3) para concentrações de V, Fe e Ni com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹, assim como resultados (em mg g⁻¹, n=3) para concentrações de V, Fe e Ni em amostras digeridas de catalisadores. Para determinação foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.

Amostra	V		Fe		Ni	
	Suspensão	Digerido	Suspensão	Digerido	Suspensão	Digerido
CAT1	1,67 ± 0,0	1,71 ± 0,01	5,78 ± 0,04	5,56 ± 0,23	1,45 ± 0,05	1,45 ± 0,03
CAT2	0,48 ± 0,01	0,47 ± 0,01	11,2 ± 0,2	9,26 ± 0,41	0,66 ± 0,03	0,66 ± 0,04
CAT3	0,66 ± 0,02	0,65 ± 0,00	4,26 ± 0,02	4,29 ± 0,08	0,76 ± 0,02	0,84 ± 0,10

Para verificação da exatidão do método foram utilizadas amostras digeridas dos catalisadores gastos, em função da ausência de CRM.

Os valores obtidos na Tabela 6 estão em concordância com os valores obtidos para a amostra digerida de acordo com o teste *t-Student* para um nível de confiança de 95%. De acordo com os resultados, com exceção do catalisador denominado CAT 2 para o Fe, os resultados apresentaram correlação aceitável, indicando a boa exatidão do método, além de evidenciar que a calibração com soluções aquosas pôde ser utilizada sem restrições.

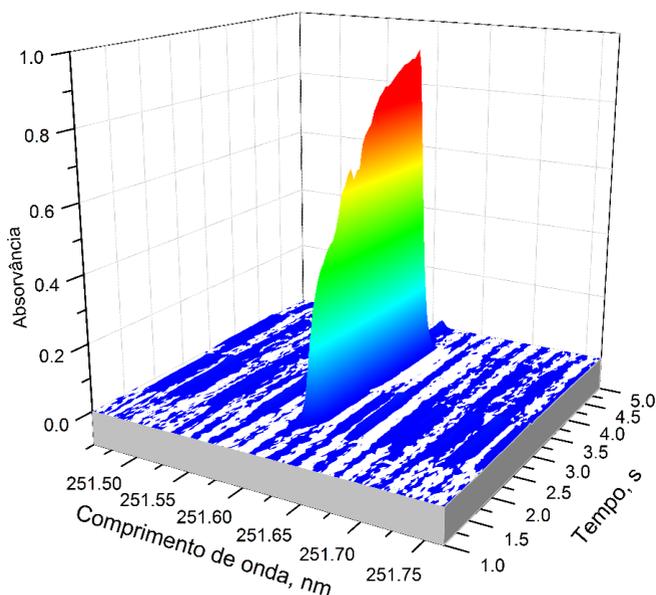
5.2. Determinação de Si por HR-CS MAS

5.2.1. Espectro de absorção molecular de SiO

Estudos em faixas espectrais de 231,85 a 232,003 nm comprovaram a presença do espectro rotacional fino da molécula de SiO em região que compreende linhas de Fe e Ni (GÓMEZ-NIETO *et al.*, 2013). Neste âmbito, sabendo que moléculas apresentam espectros rotacionais finos com dimensões semelhantes às de linhas atômicas, utilizou-se de comprimento de onda de 231,9373 nm referente à banda de absorção molecular de SiO para medir Si. Neste comprimento de onda, não há a sobreposição com linhas de outros elementos e a sensibilidade é convenientemente inferior (dada a elevada concentração de Si) se comparada às outras bandas de SiO e linhas atômicas de Si

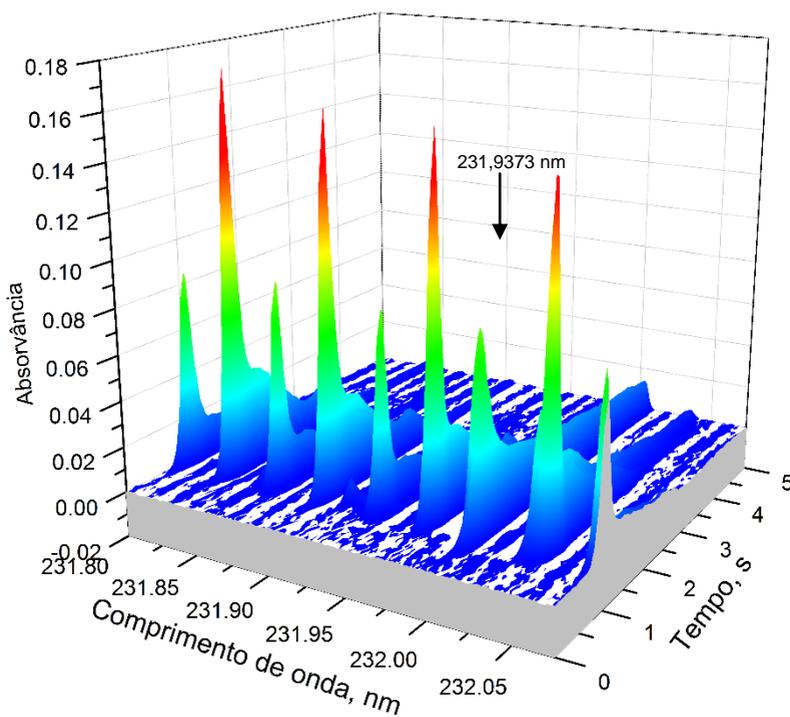
O presente trabalho utilizou da HR-CS MAS, devido a inconvenientes relacionados as linhas atômicas de Si. A Figura 6 demonstra o perfil do sinal de Si na linha principal, adicionalmente em outras linhas do Si o mesmo perfil do espectro foi encontrado.

Figura 6. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo na linha principal de Si (251,6110 nm) com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO_3 0,14 mol L^{-1} com fixação da temperatura de pirólise de 700 °C e a temperatura de atomização de 2300 °C.



De acordo com o espectro, o sinal se demonstrou alargado, comprovando efeito de memória, que pode ser justificado pela interação do Si com o carbono, formando SiC, dificultando assim o processo de atomização. Comparando a Figura 6, com o espectro molecular de SiO (Figura 7), observa-se a diferença entre o sinal transiente produzido por Si atômico e aquele oriundo da molécula de SiO, com impacto significativo no efeito de memória, notoriamente superior ao monitorar Si por meio de sua linha atômica. Considerando-se as elevadas concentrações de Si nas amostras de catalisadores, optou-se por monitorar as bandas da molécula de SiO.

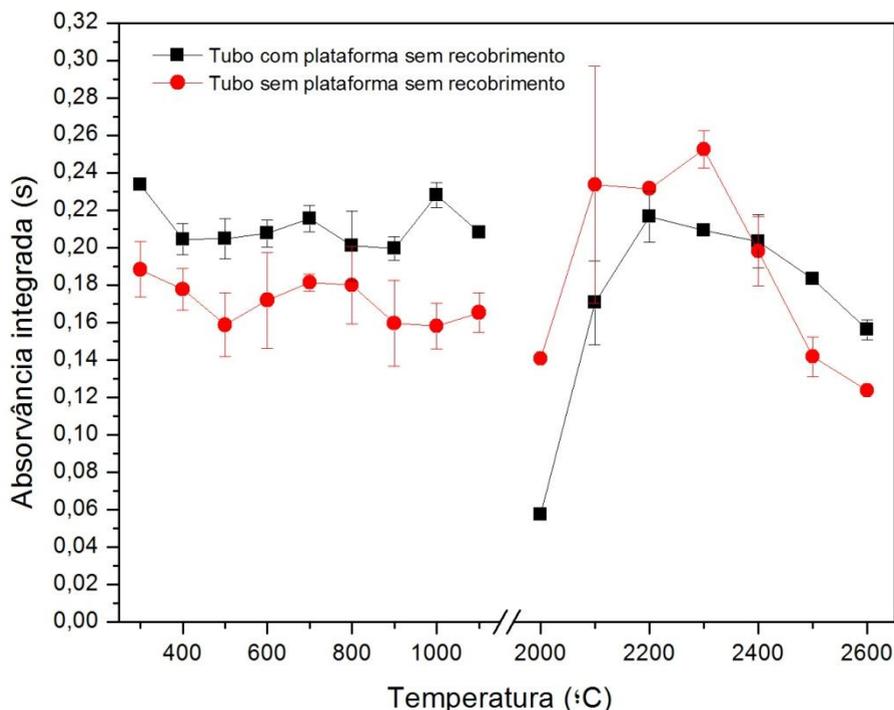
Figura 7. Espectro molecular de SiO obtido a partir da vaporização do catalisador com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e foram fixadas temperaturas de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e a atomização de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$.



5.2.2. Curvas de pirólise e vaporização

De modo a avaliar a estabilidade térmica da molécula de SiO foram construídas curvas de pirólise e vaporização para a amostra de catalisador gasto da indústria petroquímica (Figura 8). Tentativas de construção de curvas de pirólise e atomização para o padrão aquoso foram realizadas, porém se observou dificuldade em gerar a molécula. A dificuldade em gerar moléculas de SiO em meio aquoso pode estar relacionada ao mecanismo de formação da molécula, ainda desconhecido.

Figura 8. Curvas de pirólise e vaporização obtidas pelo preparo da suspensão para o Si por HR-CS AAS. As suspensões foram preparadas em HNO_3 0,14 mol L^{-1} e foram fixadas temperaturas de pirólise de 800 °C e a atomização de 2400 °C.



A Figura 8 representa os perfis das curvas de pirólise e vaporização para o SiO gerado a partir de suspensão do catalisador, com

temperatura de vaporização fixada em 2400 °C para o tubo sem plataforma e 2300 °C para o tubo com plataforma e a temperatura de pirólise fixada de 1000 °C.

Avaliando a Figura 8 pode-se dizer que para ambos condicionamentos do tubo de grafite é observada a elevada estabilidade térmica, provavelmente associada a uma característica inerente ao Si que se estende à formação de SiO₂. Levando em consideração a etapa de vaporização, tem-se que o uso de tubo sem plataforma proporcionou ligeiro ganho de sensibilidade. Dessa forma, o uso do tubo sem plataforma com temperatura de pirólise de 700 °C e temperatura de atomização de 2300 °C foram selecionadas como condições ótimas.

5.2.3. Parâmetros de mérito e quantificação

Com a otimização do programa de temperatura e condições de preparo da amostra por suspensão, o método foi aplicado para três amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica.

Calibração externa com padrões aquosos e calibração por adição de analito foram avaliadas, porém a molécula de SiO₂ não pôde ser eficientemente gerada a partir de soluções aquosas, o que impossibilitou a calibração externa. Na impossibilidade de uso de calibração externa, avaliou-se a calibração utilizando suspensões preparadas a partir de um material de referência com concentração certificada para Si. Neste sentido, foram preparadas suspensões contendo massas crescentes do material certificado de rocha diabásica (TDB-1).

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para o método. Os limites de detecção e quantificação foram calculados da mesma maneira que para o V, Fe e Ni.

Tabela 7. Parâmetros de mérito obtidos para Si via molécula de SiO com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ e foram fixadas temperaturas de pirólise de 700 °C e a atomização de 2300 °C.

Parâmetro	Si
Faixa de trabalho (mg L⁻¹)	28,8 – 247,2
Coefficiente de correlação	0,9943
Sensibilidade (L mg⁻¹)	0,000708
Limite de detecção (% m/m)	0,5
Limite de quantificação (% m/m)	1,6

Como aplicação analítica, três amostras reais de catalisadores gastos da indústria petroquímica foram analisadas. Amostras certificadas de rochas foram utilizadas com intuito de verificar a exatidão do método e a adequação da curva de calibração utilizada. Os resultados estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados (em m/m, n=3) para concentração de Si por via da molécula SiO com emprego do preparo de amostra por suspensão. As suspensões foram preparadas em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ e foram fixadas temperaturas de pirólise de 900 °C e a atomização de 2500 °C.

Amostra	Si	Valor certificado
CAT1 (mg/g)	28,7 ± 1,2	n.d.
CAT2 (mg/g)	24,1 ± 0,9	n.d.
CAT3 (mg/g)	24,9 ± 0,7	n.d.
WPR-1(%)	39,9 ± 5,3	36,2 ± 0,4
WGB-1 (%)	47,9 ± 1,9	49,1 ± 0,8

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a curva de calibração preparada com suspensões do material certificado TDB-1 mostrou-se adequada à determinação de Si por SiO, já que os valores obtidos com CRM a partir do do método proposto estão em concordância com os com o teste t-*Student* para um nível de confiança de 95%. Além disso, ressalta-se que as amostras de catalisadores gastos possuíam cerca de 25%, em massa, de Si em sua composição.

De modo a reforçar a exatidão do método, testes de adição e recuperação serão conduzidos.

6. CONCLUSÃO

O preparo de suspensões mostrou-se viável para a análise de catalisadores visando à determinação de V, Fe, Ni e Si, permitindo obter valores confiáveis para as análises. O uso da suspensão com HR-CS AAS se mostrou uma metodologia relativamente rápida, com redução do tempo no preparo de amostras, economia de reagentes e possibilidade de calibração aquosa. Evidenciou-se também ser possível a determinação simultânea de V, Fe e Ni por HR-CS AAS nas suspensões. Paralelamente, a quantificação de Si, um constituinte majoritário nas amostras, mostrou-se adequado se for monitorado o espectro da molécula de SiO.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. *et al.* Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction using Doehlert matrix for simultaneous determination of Fe and Ni in vegetable oils by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, [s.l.], p.1-6, 2018.

AMARO, J. ; FERREIRA, S. L. C.. Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 19, n. 2, p.246-249, 2004.

AMORIM, F. *et al.* Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, [s.l.], v. 72, n. 2, p.349-359, 2007.

ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.145-269, 2015.

BORGES, D. L. G. *et al.* Fundamentos de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista analítica**, n. 18, 58-67, 2005.

BOSCHETTI, W. *et al.* Determination of silicon in plant materials using direct solid sample analysis with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 124, p.380-385, 2016.

BUSCA, G. *et al.* The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 486, p.176-186, 2014.

BUTCHER, D.J.. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 804, p.1-15, dez. 2013.

CACHO, F. *et al.* Determination of bromide in aqueous solutions via the TIBr molecule using high-resolution continuum source graphite furnace

molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 144, p.63-67, 2018.

CAVALCANTE, C. *et al.* Sequential extraction procedure for the separation of Ni and V species in crude oil and analysis by ETAAS, GC–MS, and IR. **Fuel**, [s.l.], v. 220, p.631-637, 2018.

CERQUEIRA, H. S. *et al.* Deactivation of FCC catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 292, n. 1-2, p.1-13, 2008.

CHAINET, F. *et al.* Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.30-51, 2011.

DOBROWOLSKI, R. *et al.* Chromium determination in food by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using classical and permanent modifiers. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 132, n. 1, p.597-602, 2012.

ETIM, U.J. *et al.* Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties. **Journal Of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 25, n. 4, p.667-676, 2016.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Slurry Sampling—An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical Techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.44-62, 25 jan. 2010.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 100, p.1-6, 2018.

FU, P. *et al.* Cyclonic gas stripping deoiling and gas flow acceleration classification for the resource utilization of spent catalysts in residue hydrotreating process. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 190, p.689-702, 2018.

GAZULLA, M.F., RODRIGO, M. ORDUÑA, M. VENTURA, M.J., ANDREU, C. High precision measurement of silicon in naphthas by ICP-OES using isooctane as diluents, **Talanta**, v.164, p. 563–569, 2017.

GÓMEZ-NIETO, B. *et al.* Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 116, p.860-865, 2013.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Deactivation and regeneration of Zeolites Catalysts**. Lisboa: Imperial College Press, 2007.

HOLLER, F. J. *et al.* **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed., Bookman, p. 244-262, 2009.

HORŇÁČKOVÁ, M. *et al.* Determination of Si/Al molar ratios in microporous zeolites using calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 88, p.69-74, 2013.

HUSÁKOVÁ, L. *et al.* Slurry sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for direct beryllium determination in soil and sediment samples after elimination of SiO interference by least-squares background correction. **Talanta**, [s.l.], v. 175, p.93-100, 2017.

JIANG, H. *et al.* Characterization of iron contamination on equilibrium fluid catalytic cracking catalyst particles. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 361, p.126-134, 2018.

KOWALEWSKA, Z. *et al.* Spectral aspects of the determination of Si in organic and aqueous solutions using high-resolution continuum source or line source flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 120, p.45-56, 2016.

LI, J. *et al.* The enhancement on the waste management of spent hydrotreating catalysts for residue oil by a hydrothermal-hydrocyclone process. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 271, p.163-171, 2016.

LUZ, M. S.; OLIVEIRA, P. V. Niobium carbide as permanent modifier for silicon determination in petrochemical products by emulsion-based sampling GF AAS. **Fuel**, [s.l.], v. 116, p.255-260, 2014.

MUSTAFA, M. A.; ATILHAN, Mert. Investigation on the deactivation of residue fluid catalytic cracking (FCC) catalyst. **American Institute Of Science**, Sudão, v. 1, n. 2, p.146-155, 2015.

MIERTZWA, J. *et al.* Determination of Co and Ni in soils and river sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. *Analytical Chimica Acta*, [s.l.], v. 355, p. 277-282, 1997.

NAKADI, F. V. *et al.* Determination of silicon in biomass and products of pyrolysis process via high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 179, p.828-835, mar. 2018.

OLIVEIRA, L.C.C.*et al.* Determination of silicon in vegetable oil and biodiesel by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using sample dilution with xylene, **Energ. Fuels** , v. 26, p.7041–7044, 2012.

POZZATTI, M. *et al.* Simultaneous determination of nickel and iron in vegetables of Solanaceae family using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 133, p.162-167, 2017.

RODRIGUES, L. F. *et al.* Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 62, n. 9, p.933-938, 2007.

ROSS,,J.R.h. Heterogeneous Catalysis: Chemistry in Two Dimensions. **Heterogeneous Catalysis**, [s.l.], p.1-15, 2012.

SÁNCHEZ, R. *et al.* Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 88, p.104-126, 2013.

SANTELLI, R. E. *et al.* Non-volatile vanadium determination in petroleum condensate, diesel and gasoline prepared as detergent emulsions using GF AAS. **Fuel**, [s.l.], v. 87, n. 8-9, p.1617-1622, 2008.

SCACCIA, S.; MECOZZI, R. Trace Cd, Co, and Pb elements distribution during Sulcis coal pyrolysis: GFAAS determination with slurry sampling technique. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 100, p.48-54, 2012.

SOUZA, N. I. A. *et al.* Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 560, p.206-214, 2018.

VALDIVIA, A. Cárdenas *et al.* Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 179, p.1-8, 2018.

WALLENSTEIN, D. *et al.* Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 462-463, p.91-99, 2013.

WELZ, B. *et al.* Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 647, n. 2, p.137-148, ago. 2009.

ZANATTA, M.B.T.; NAKADI, F.V.; VEIGA, M.A. CaI and SrI molecules for iodine determination by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry: Greener molecules for practical application. **Talanta**, [s.l.], v. 179, p.563-568, 2018.