

Momento Técnico

DICAS DOS ESPECIALISTAS



Desvios na Análise de FRX: Principais Erros na Determinação da Composição Química de Catalisadores de FCC

Tiago Coelho

Consultor Técnico de Desenvolvimento de Produtos
FCCS.A.

Rafael Melandri

Analista Químico
FCCS.A.

A performance de uma Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (UFCC) é significativamente afetada pela qualidade do catalisador utilizado. Neste cenário, conhecer a exata concentração dos elementos químicos presentes nos catalisadores de FCC é fundamental para realizar previsões assertivas acerca da atividade, seletividade e vida útil destes materiais. Contudo, desafios consideráveis surgem na determinação precisa da composição química dos catalisadores de FCC devido à natureza heterogênea do material. Esses sólidos contêm uma variedade de elementos em concentrações que variam de partes por milhão até porcentagens, que podem apresentar diferentes estados de oxidação. Tais características exigem métodos analíticos robustos, extremamente precisos e confiáveis para uma tomada de decisão segura na UFCC.

JULHO
2024



A técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) é considerada uma ferramenta importante neste processo. Quando aplicada corretamente, a análise de FRX pode oferecer uma resposta rápida e precisa sobre a quantidade dos elementos químicos nos catalisadores de craqueamento. Esta técnica possibilita a determinação das concentrações de metais em teores elevados, como alumínio e silício, bem como de metais presentes em magnitudes bem inferior, como níquel, vanádio e sódio, os quais pequenas concentrações impactam significativamente a performance do catalisador de FCC.

Vale ressaltar que, embora técnicas como Espectrometria de Emissão Óptica e Absorção Atômica também sejam eficazes na determinação da composição química de catalisadores, elas apresentam custos de análise mais elevados e exigem que as amostras sejam líquidas. Isso resulta no aumento do tempo de análise, envolvendo etapas de diluição que elevam o risco de desvios analíticos e acidentes durante a manipulação de ácidos perigosos.

Apesar do potencial da análise de FRX, é comum enfrentar inconsistências nas análises e/ou incompatibilidades nos resultados entre diferentes laboratórios. Este relatório resume, de forma sistemática, as principais causas desses desvios e divergências analíticas, oferecendo orientações essenciais para alcançar maior repetitividade e reprodutibilidade nos resultados de análise química, obtidos pela análise de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda.

As principais fontes de desvios e os cuidados que merecem atenção são:

Preparação da Amostra: Protocolos de pré-tratamento distintos ou inadequados são a principal fonte de inconsistências analíticas. A amostra pode ser analisada no formato de pó, prensada ou fundida. Para maior precisão em catalisadores de FCC, recomenda-se fortemente que as amostras sejam fundidas com auxílio de fundentes e máquina de fusão. Desta forma, será analisada no equipamento de FRX uma pastilha de vidro homogênea e translúcida, mitigando desvios de heterogeneidade da amostra, variação de densidade, pouca compactação e reorientação dos grãos. O protocolo de fusão das amostras envolve: (1) homogeneização adequada da amostra, (2) calcinação, (3) pesagem e diluição precisa com o fundente e (4) fusão em temperaturas em torno de 1000 °C. Esta marcha analítica promove uma distribuição uniforme dos elementos na pastilha (amostra), garantindo que toda a amostra contribua igualmente para o espectro de raios-X obtido.

Além disso, recomenda-se utilizar fornos de fusão elétricos pois a variação de temperatura é menor quando comparada com fornos a gás. A Figura 1 ilustra uma pastilha fundida de boa qualidade.

Figura 1. Pastilha fundidas com auxílio de fundente e forno de fusão.



Figura adaptada de: Report da SPEX/KATANAX: Non-Wetting Agents in the Preparation of XRF Fusion Beads.

Contaminação da Amostra: a contaminação da amostra durante a preparação pode introduzir artefatos significativos nos resultados da análise de FRX. Para evitar isso, é necessário implementar procedimentos rigorosos de limpeza em todo material envolvido no processo. A utilização de luvas, espátulas e recipientes limpos é essencial para manter a integridade das amostras. Os principais contaminantes nessa etapa são sódio e ferro, devido à sua abundância em reagentes, materiais de limpeza e instrumentos de laboratório, mas isso pode variar com a natureza dos materiais trabalhados em cada laboratório.

Equipamento e Calibração: equipamentos distintos podem levar a variações significativas nos resultados. Elementos como colimadores, cristais e fontes de raios X diferem entre os modelos de equipamentos, influenciando diretamente a sensibilidade e a precisão das medições. A calibração do equipamento de FRX deve ser executada rigorosamente para evitar erros de medição. A utilização frequente de padrões de referência certificados e a verificação contínua dos parâmetros de calibração são essenciais. É recomendável seguir um cronograma de calibração estabelecido e realizar recalibrações sempre que o equipamento sofrer manutenção ou modificações significativas nas configurações.

Interferências Espectrais: as interferências espectrais ocorrem quando linhas de emissão de diferentes elementos têm energias próximas, podendo causar sobreposição de picos no espectro.



Um exemplo comum em catalisadores de FCC é a ocorrência de sobreposição das linhas $K\alpha$ do ferro com potássio, bem como do níquel com cobre ou vanádio com titânio. Para mitigar tais interferências, comumente adotam-se duas estratégias: (1) analisar outra linha de emissão do elemento, como a $K\beta$, que tende a sofrer menos interferência do outro elemento, embora esta linha costume ser menos intensa e possa requerer ajustes para uma quantificação adequada, (2) empregar métodos de correção avançados durante a fase de calibração, incluindo ajustes matemáticos específicos para deconvolução espectral ou o uso de padrões de referência ajustados.

Construção de uma Curva Analítica com Padrões: a precisão na quantificação dos elementos depende significativamente da qualidade da curva analítica construída com padrões adequados. A seleção dos padrões deve refletir a matriz da amostra e as concentrações esperadas dos elementos. A utilização de múltiplos padrões cobrindo toda a faixa de concentrações esperadas, além da repetição das medidas para cada ponto da curva, ajuda a assegurar a linearidade e a robustez da resposta do detector. Verificações periódicas da curva analítica e sua recalibração, se necessário, são práticas recomendadas para manter a confiabilidade das análises. Ressalta-se que elementos que são analisados fora da faixa da curva analítica construída tendem a apresentar erros significativamente maiores.

Compromisso com a qualidade do resultado: Todas as análises de composição química dos catalisadores virgens e desativados são conduzidas no Centro de Desempenho e Desenvolvimento da FCC.SA. A empresa se compromete com a excelência analítica, adotando práticas líderes de mercado e equipamentos de ponta reconhecidos globalmente. A escolha por padrões de qualidade rigorosos e construção da curva analítica, que são consistentes com aqueles utilizados por nossos sócios, não apenas reforçam a rastreabilidade dos nossos processos, mas também assegura a confiabilidade de cada análise realizada. Essa padronização de procedimentos e critérios eleva o padrão das nossas operações, permitindo-nos fornecer dados analíticos precisos e confiáveis, essenciais para a tomada de decisão assertiva dos nossos clientes. Outro diferencial é Core Services – acompanhamento técnico fornecido pela equipe de engenheiros especializados da FCC S.A. com o objetivo de racionalizar todos os dados para maximizar o desempenho de seus clientes.



SUA OPINIÃO É MUITO IMPORTANTE

CLIQUE AQUI

Avalie e comente esta publicação
acessando o nosso site.

Sobre a Empresa

A Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. é uma empresa de tecnologia de ponta, com sede no Rio de Janeiro, formada pela associação das empresas Petrobras S.A. e Ketjen. Única fabricante de catalisadores de craqueamento catalítico e aditivos para o refino de petróleo no mercado sul-americano, tem como clientes consumidores as refinarias do Sistema Petrobras, bem como refinarias de petróleo de países da América do Sul.



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

**Para maiores informações, entre em contato
com a equipe de Serviços Técnicos da FCC S.A.**

Rua Nelson da Silva, 663 - Distrito Industrial de Santa Cruz
CEP: 23565-160 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil
www.fccsa.com.br