

OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS FORMADORES DE HIDRETO EM BIODIESEL POR ICP OES.

Aluno: Alvaro Clark Martins

Orientadores: Dra. Tatiana Dillenbug Saint’Pierre

Dra. Roseli Martins de Souza

Introdução

Nos dias atuais, a poluição química é um dos maiores problemas quando o assunto é o meio ambiente, e uma de suas maiores fontes é a atividade industrial. Poluição é qualquer alteração física, química ou biológica que altere os ciclos naturais normais, intervindo na constituição da fauna e flora do meio.

A utilização de combustíveis derivados do petróleo gera um aumento na concentração de dióxido de carbono, entre outros gases, presente na atmosfera. O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera tem sido relacionado ao aumento das temperaturas globais, fenômeno conhecido como efeito estufa.

O biodiesel, um combustível renovável e considerado limpo, foi recentemente sugerido ser o melhor candidato para a substituição dos combustíveis petrolíferos, pois além das vantagens ambientais e da disponibilidade, pode ser usado em qualquer motor de ignição por compressão sem a necessidade de modificações. Por esses motivos, o uso do biodiesel tem sido incentivado por governos e organizações de defesa do ambiente. Porém, é necessário saber sua composição exata para se ter controle do impacto gerado.

Nesse sentido, a poluição devida a elementos químicos é uma preocupação. Elementos estão presentes nos combustíveis, seja devido à matéria-prima ou devido à ocorrência de contaminações por contato com equipamentos utilizados no beneficiamento, transporte ou estocagem do combustível. A presença de determinados elementos químicos em combustíveis é, muitas vezes, prejudicial, tanto do ponto de vista econômico, como ambiental, uma vez que a queima do combustível é responsável pela emissão dos mesmos no meio. Economicamente falando, muitos elementos podem causar a degradação do combustível, diminuindo sua capacidade energética ou mesmo a corrosão e entupimentos nos motores que os utilizam. Assim, é importante que se tenha controle da presença de elementos contaminantes em combustíveis, tanto os derivados de petróleo, como os biocombustíveis, a fim de conhecer seus efeitos e evitar possíveis prejuízos.

Alguns elementos semi-metálicos, como As, Sb, Se e Sn, são comumente empregados em insumos agrícolas e podem, conseqüentemente, ser transferidos para os produtos finais, como é o caso do biodiesel. Alguns desses elementos semi-metálicos são essenciais aos seres humanos, em intervalos de concentração muito estreitos, sendo todos relacionados a algum tipo de risco à saúde humana acima de concentrações relativamente baixas. Normalmente, esses elementos são encontrados na maioria das amostras em concentrações abaixo do limite de detecção de muitas técnicas analíticas de

rotina, como ICP OES, principalmente quando são utilizados os sistemas convencionais de introdução de amostras (nebulizadores pneumáticos). Porém eles formam hidretos voláteis a partir da reação com agentes redutores específicos. Esse procedimento de introdução de amostra permite extrair esses elementos da solução, separando-os da matriz e, conseqüentemente, da presença de possíveis interferentes aumentando significativamente o seu limite de detecção, favorecendo assim o estudo do possível uso do biodiesel como fonte alternativa de energia.

Objetivos

O principal objetivo desse trabalho é um estudo na área de química analítica aplicada a combustíveis, desenvolvendo uma metodologia para determinação simultânea de elementos-traço, como As e Se, em amostras de óleo cru e biodiesel por geração de hidretos acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (HG-ICP-OES). Para tanto, serão otimizadas as principais condições experimentais do método para a análise de amostras de petróleo e biodiesel, que são do interesse da parceria estabelecida com a Petrobras.

Metodologia

As amostras foram digeridas em bloco digestor para viabilizar a geração de hidretos a partir de soluções aquosas, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor e aplicando o programa de temperatura mostrado na tabela 1. Foram testados tiouréia e HCL como pré-redutores para as espécies As(V) e Se(IV) para as formas As(III) e Se(II), que são as espécies favorecidas na geração de hidretos voláteis. O acoplamento do gerador de hidretos com o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi otimizado, bem como as condições experimentais empregadas. A fim de obter o máximo de sensibilidade analítica, foram otimizadas a vazão e concentração de borohidreto, a vazão da amostra e a vazão do gás de arraste.

Tabela 1: Programas utilizados na digestão das amostras no bloco digestor.

Temperatura, °C	Tempo, min	
Amostras de óleo	Rampa	Permanência
200	180	180
26	29	120
Amostras de biodiesel	Rampa	Permanência
220	90	60
Limpeza dos frascos	Rampa	Permanência
220	100	30

Resultados

Como os elementos As e Se são encontrados em nível traço nas amostras, sua determinação por ICP OES utilizando sistemas convencionais de introdução de amostras é dificultada, devido aos limites de quantificação (LOQs) da ordem de poucos mg kg^{-1} .

Por sua vez, o acoplamento HG-ICP OES indicou sensibilidade suficiente para a análise de As e Se em amostras de óleo cru e biodiesel.

A pré-redução é um procedimento fundamental quando a geração de vapor é empregada como técnica de análise, o que a torna ainda mais importante quando se faz análise multielementar. Os testes realizados para avaliar potenciais pré-redutores indicaram que o HCl e tiouréia poderiam ser mais explorados para as determinações desejadas neste trabalho, sendo assim, as concentrações destes pré-redutores, assim como os parâmetros operacionais da geração de vapor, foram avaliados em otimizações multivariadas. A tiouréia não se mostrou adequada para a pré-redução de As e Se nas amostras decompostas e os LOQs obtidos com a pré-redução com HCl 6 mol L^{-1} foram de $3,2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para As e $6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Se. A pré-redução com HCl gerou ótimas recuperações para os analitos investigados neste material, na faixa de 92-101%.

Para validar o método, foram analisadas amostras certificadas de óleo cru e biodiesel. Não foi detectada a presença de As e Se nas amostras de biodiesel em concentrações acima dos LOQs. Em contrapartida, o óleo cru apresentou concentrações a níveis quantificáveis, da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Conclusões

A técnica HG-ICP OES mostrou-se eficiente para a análise de As, Se e Sb em amostras de óleo cru e biodiesel, com LOQs de: $3,2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para As e $6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Se.

Para validar os métodos foram analisadas amostras certificadas de óleo e biodiesel. Com a pré-redução utilizando tiouréia, as recuperações não foram satisfatórias para As e Se (57% e 29%). A pré-redução com HCl gerou ótimas recuperações para todos os analitos investigados neste mesmo material, na faixa de 92-101%. Portanto, esta última foi utilizada para a leitura das amostras certificadas de biodiesel (gerando recuperações entre 96-110%), das amostras de óleo cru e biodiesel.

Não foi detectada a presença de As e Se nas amostras de biodiesel, o que indica que a detecção destes elementos se dá quando uma possível contaminação ocorre com este combustível. Já, o óleo cru apresentou concentrações a níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$, o que era esperado, pois As e Se são elementos presentes neste tipo de amostra. Esses resultados reforçam a vantagem do biodiesel sobre os combustíveis derivados de petróleo, por ser uma alternativa mais limpa.

Bibliografia

WOODS, G. D.; FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 389, p. 753-761, 2007.