

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

Alguns elementos metálicos ou semi-metálicos, como As, Sb, Se e Sn, 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. Esse artifício tem sido usado para a determinação desses elementos por técnicas espectrométricas: absorção atômica (AAS) e espectrometrias de emissão óptica e de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS, respectivamente).

Elementos químicos estão presentes nos combustíveis, seja devido à matéria-prima ou devido à ocorrência de contaminações por contato com equipamentos utilizados na produção, transporte ou estocagem. A presença de alguns elementos em combustíveis é, muitas vezes, prejudicial, tanto do ponto de vista econômico, como ambiental. Economicamente falando, muitos elementos podem causar a degradação do combustível, diminuindo sua capacidade energética, envenenando catalisadores ou mesmo causando danos, como corrosão ou entupimento, em peças dos motores que os utilizam.

Dessa forma, é importante que se tenha controle da presença de elementos contaminantes em combustíveis, a fim de conhecer seus efeitos e evitar prejuízos.

Objetivos

O principal objetivo desse trabalho é um estudo na área de química analítica aplicada a combustíveis, desenvolvendo uma metodologia para determinação de elementos, como As e Se, 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 forno de microondas para viabilizar a geração de hidretos a partir de soluções aquosas, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. 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 sensibilidade analítica foram otimizadas a vazão e concentração de borohidreto, a vazão da amostra e vazão do gás de arraste.

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 os métodos, 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

O acoplamento HG-ICP OES permitiu a determinação de As e Se em óleo cru e biodiesel, em concentrações na ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$, que não foi possível com a introdução direta das amostras diluídas em solvente orgânico ou digeridas em forno de micro-ondas.

Os resultados da análise das amostras reforçam a vantagem do biodiesel sobre os combustíveis derivados de petróleo, por ser uma alternativa mais limpa, com concentrações abaixo dos LOQs.

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.