

5

Resultados e discussão: Comparação entre dois procedimentos de emulsificação para a determinação de Cr, Mo, V e Ti em óleo diesel e óleo combustível por ICP OES utilizando planejamento fatorial

Neste capítulo, dois métodos para determinação de quatro metais refratários (Cr, Mo, V e Ti) em óleo diesel e óleo combustível pela técnica de ICP OES são propostos e comparados. Foram desenvolvidos dois métodos via emulsificação da amostra e comparados com o método da diluição direta da amostra em solvente orgânico (tolueno). As emulsões propostas foram: (i) preparada com o detergente Triton X-100 e (ii) preparada com n-propanol.

O objetivo final da otimização do método da emulsificação com o ajuste dos parâmetros instrumentais apropriados foi o de permitir a utilização de padrões aquosos inorgânicos na calibração. O método estatístico de planejamento fatorial 2^3 foi utilizado para identificar a influência de três parâmetros que podem afetar o sinal desses analitos refratários quando da introdução de amostras de óleo diesel emulsificadas no plasma, e, por conseguinte, os resultados da análise como um todo. O método foi validado usando amostras de diesel fortificadas com padrão organometálico do analito e um MRC de combustível (NIST 1634b).

Para o planejamento experimental¹⁵², foram escolhidos dois níveis, um máximo (+) e um mínimo (-), para cada um dos três fatores escolhidos para se avaliar: (i) o efeito da quantidade de óleo nas emulsões (carga de amostra), (ii) a necessidade do uso de HNO_3 (iii) e a necessidade do uso de O_2 na vazão do gás Ar. De acordo com o planejamento fatorial com matriz 2^3 , foram realizados oito diferentes ensaios (três replicatas). Para a quantidade de óleo (único fator quantitativo do experimento), os níveis utilizados foram escolhidos baseados na experiência na preparação das emulsões. Nesses casos foram escolhidas as quantidades máximas de amostra de óleo compatíveis com a formação de sistemas estáveis. Essas quantidades foram estabelecidas como a carga máxima de amostra, enquanto uma carga de amostra intermediária foi escolhida como carga mínima do teste que serviu para avaliar o efeito

da carga orgânica na intensidade dos sinais dos analitos e na correlação com os padrões de calibração. Os detalhes dessas otimizações serão abordados mais abaixo. A inclusão dos dois fatores qualitativos foi feita para provar estatisticamente que o uso de HNO₃ na etapa de preparação de amostra e de O₂ no gás do plasma são realmente cruciais nesse tipo de metodologia. Na Tabela 5 são mostrados os níveis atribuídos às variáveis.

Tabela 5. Variáveis e seus níveis para o planejamento fatorial 2³

Variável (número da variável)	Símbolo para variável natural	(-)	(+)
Emulsão com Triton X-100			
Oxigênio (1) ^a	X ₁	sem	com
Quantidade de amostra (2) (em massa)	X ₂	5 %	10 %
HNO ₃ (3) ^b	X ₃	sem	com
Emulsão com n-Propanol			
Oxigênio (1) ^a	X ₁	sem	com
Quantidade de amostra (2)	X ₂	10 %	25 %
HNO ₃ (3) ^b	X ₃	sem	com

^a Valor do vazão de oxigênio: 0,047 L min⁻¹)

^b Quantidade de HNO₃ 65 % (0,5 mL)

5.1 Otimizações experimentais

5.1.1 Composição das emulsões

Emulsões com detergente utilizam surfactantes para estabilizar as microgotículas de óleo em meio aquoso. Triton X-100, um surfactante não-iônico, foi escolhido por tradicionalmente ser utilizado para formar emulsões estáveis de óleo em água e por estar disponível no laboratório. Um estudo sistemático para encontrar uma composição estável da emulsão foi realizado. A estabilidade e a homogeneidade das emulsões foram avaliadas visualmente e cronometradas a partir da agitação inicial até a separação de fase dos componentes da emulsão. Uma proporção de 3 % em massa de Triton X-100 foi suficiente para estabilizar até 15 % em massa de diesel ou de óleo combustível nas emulsões. Nesse caso, um tempo de estabilização de cerca de 2 h foi alcançado. Menores quantidades do surfactante propiciaram apenas cerca de 5 min de estabilização da emulsão. Maiores quantidades de amostra não puderam ser estabilizadas mesmo usando maiores proporções do surfactante. Para posterior otimização do método baseado na introdução por emulsões em detergente, foram escolhidas duas quantidades de amostra iguais a 5 e a 10 %, em massa, respectivamente como níveis mínimo e máximo para este fator.

Para emulsões sem detergente, a amostra de óleo e a água foram estabilizadas por um solvente comum (no caso, álcool saturado contendo 3 átomos de carbono)¹⁷⁶. O n-propanol foi escolhido por apresentar menor carga orgânica, permitindo maior manutenção da estabilidade do plasma. Quantidades de diesel (até 25 % em massa) foram estabilizadas por cerca de uma hora usando n-propanol 60 % em massa, e água como complemento. Para posterior otimização do método baseado na introdução de emulsões sem detergente, duas quantidades de amostra (10 e 25 % em massa) foram escolhidas como níveis mínimo e máximo para este fator. Quando homogêneas ambas as emulsões (com detergente e sem detergente) apresentaram uma aparência leitosa e foram compatíveis com o plasma. Após a separação entre as fases oleosa e aquosa, em

ambos os tipos de emulsão, estas puderam ser rapidamente reconstituídas após simples agitação manual.

O uso de HNO_3 16 mol L^{-1} na fase aquosa durante a preparação das emulsões foi testado para checar se este procedimento garante correlação apropriada entre sinais de analito observados nas amostras (contendo analitos na forma organometálica) e padrões inorgânicos utilizados nas curvas de calibração. O sucesso da aplicação de padrões inorgânicos para analisar amostras orgânicas contendo analito na forma organometálica deve ser demonstrado. A efetividade do uso do oxigênio também deve ser provada nesses procedimentos envolvendo emulsões.

5.1.2 Condições experimentais e instrumentais

Para a introdução de amostras com alta carga orgânica no plasma, o uso de oxigênio como gás auxiliar na vazão do gás intermediário, bem como, na vazão do gás carreador foi avaliado. Quando O_2 foi utilizado, nível de fator (+), foram escolhidas as razões Ar/O_2 de $0,7 / 0,0018 \text{ L min}^{-1}$ e $1,0 / 0,047 \text{ L min}^{-1}$, para as vazões de gás carreador e de gás intermediário, respectivamente.

Condições instrumentais foram otimizadas visando garantir a estabilidade do plasma, máximo sinal do analito da amostra e correlação apropriada com padrões do analito durante a análise dos óleos emulsificados. Deste modo, para o diesel e óleo combustível emulsificados, foram usados, maior potência (1500 W). A taxa de aspiração da amostra foi $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e a zona de observação acima da bobina de indução (ajustado automaticamente para cada elemento durante a análise), 20 mm para Cr, 18 mm para Mo e V e 19 mm para Ti. Foi selecionado o sistema de introdução constituído por câmara de nebulização ciclônica e nebulizador do tipo Meinhard K3.

5.2

Planejamento fatorial completo 2^3

O planejamento fatorial completo 2^3 foi realizado para avaliar a relevância das três variáveis na recuperação do analito de amostras analisadas como emulsões. Os valores de efeito principal e de interação são facilmente calculados¹⁸⁷ usando a Equação 1.

$$(\text{Efeito})_i = (\bar{R}_+)_i - (\bar{R}_-)_i \quad (1)$$

Onde $(\bar{R}_+)_i$ é a resposta média para + (nível superior) da variável i^{a} (fator) e $(\bar{R}_-)_i$ é a resposta média para - (nível inferior). Análogo aos efeitos principais, os efeitos de interação são visualizados como a diferença entre duas médias¹⁸¹.

Erros-padrão nos valores de efeito são calculados¹⁸¹ pela Equação 2.

$$s_{(\text{Efeito})} = \left\{ \sum (d_i)^2 / 8N \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Onde d_i é a diferença entre cada valor da duplicata e N é o número de experimentos distintos realizados.

Para avaliar a relevância e os efeitos destes três fatores (ou variáveis), na recuperação do analito das amostras analisadas como emulsões, foi usado planejamento fatorial 2^3 para a avaliação do desempenho de emulsões com detergente e sem detergente, respectivamente. Sinais de branco foram obtidos de amostras de diesel não fortificadas, cujos valores de concentração dos analitos refratários encontravam-se abaixo do limite de detecção (LD). O planejamento fatorial e os resultados de recuperação (%) dos analitos. As observações para emulsão em detergente e emulsão sem detergente estão ilustradas na Tabelas 6 e Tabela 7, respectivamente.

Tabela 6. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2^3 para emulsão com detergente preparada com Triton X-100.

Experimento	X_1	X_2	X_3	Recuperação (%)			
				Mo	Cr	V	Ti
1	-	-	-	81,3	61,5	72,1	79,9
2	+	-	-	93,1	60,9	68,0	76,0
3	-	+	-	80,4	62,8	74,1	81,9
4	+	+	-	95,9	61,3	69,8	78,6
5	-	-	+	97,8	99,3	94,4	98,8
6	+	-	+	96,5	94,7	91,4	95,1
7	-	+	+	100,6	99,5	97,9	81,9
8	+	+	+	103,0	90,1	106,5	97,4

X_1 – Oxigênio ; X_2 – Quantidade de amostra; X_3 – HNO_3

Tabela 7. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2^3 para emulsão sem detergente preparada com n-Propanol

Experimento	X_1	X_2	X_3	Recuperação (%)			
				Mo	Cr	V	Ti
1	-	-	-	79,8	62,6	67,4	74,8
2	+	-	-	90,3	61,9	65,0	75,6
3	-	+	-	81,2	60,2	70,9	79,8
4	+	+	-	93,5	65,5	68,6	75,2
5	-	-	+	95,4	96,5	92,8	98,6
6	+	-	+	101,5	90,3	92,7	98,7
7	-	+	+	96,8	91,0	99,1	80,6
8	+	+	+	98,7	96,9	94,0	98,2

X_1 – Oxigênio; X_2 – Quantidade de amostra; X_3 – HNO_3

A Tabela 8 e a Tabela 9 mostram os efeitos, principal e de interação dos três fatores nos desempenhos da análise da amostra usando a emulsão com detergente e emulsão sem detergente.

De um modo geral, os resultados das duas primeiras Tabelas (6 e 7) indicam que para as duas emulsões, as melhores recuperações são atingidas com o uso de

HNO₃, não importando a carga da amostra, indicando a crucial necessidade desse fator. Isso se deve provavelmente pela ação do ácido na decomposição parcial da matriz e isoformação de espécies químicas do analito. O uso de oxigênio não pareceu ser fator decisivo no resultado a não ser no caso da recuperação do Ti na amostra com maior carga de óleo, sendo então necessário no caso desse elemento. No entanto, a longo prazo, a necessidade de oxigênio é evidente por causa da formação de depósitos de carbono.

Mais detalhadamente, avaliando as 4 Tabelas (6, 7, 8 e 9) conjuntamente, as recuperações dos analitos apresentaram grande variação com as combinações das variáveis. Para emulsões com detergente, Tabela 8, o efeito da quantidade de diesel é positivo para Mo e Cr, e negativo para V e Ti. Não existe efeito de interação entre a quantidade de diesel e os dois outros fatores na faixa experimental estudada para Mo, Cr e V. Contudo, existe um significativo efeito de interação entre a quantidade de diesel e o uso de HNO₃ no caso de Ti. A Tabela 8 também mostra que existe efeito de interação entre o uso de oxigênio e o uso de HNO₃ apenas para recuperação de Mo. Neste caso, o efeito principal de HNO₃ foi muito importante, influenciando as recuperações dos analitos, indicando que este fator afeta diretamente os resultados. Para as emulsões sem detergente, resultados da Tabela 9 indicam que a quantidade de diesel e o uso de HNO₃ são os fatores mais importantes para as recuperações dos analitos. É importante notar que nesses resultados, fica claro que os efeitos principais foram mais importantes que os efeitos de interação em termos de recuperação dos analitos para ambas as emulsões.

Em média, o efeito da quantidade de óleo é muito menos importante do que a adição de HNO₃ ou o uso da mistura O₂/Ar para recuperação de Mo, Cr e V. Entretanto, a quantidade de diesel é importante para favorecer boas recuperações de Ti. Para ambas as emulsões com detergente e emulsões sem detergente, apenas dois efeitos de interação mostraram-se significantes: mistura O₂/Ar e uso de HNO₃ para Mo e quantidade de óleo diesel e uso de HNO₃ para Ti.

Baseado nos resultados, a análise de amostras de óleo usando ambos os tipos de emulsões indica a necessidade do uso da adição prévia de HNO₃ concentrado para favorecer o uso de padrões inorgânicos para calibração. As recuperações de Ti são dependentes de ambos, a quantidade de diesel e uso de HNO₃.

Tabela 8. Efeitos principal e de interação e seus erros-padrão (%) para emulsão em Triton X-100

Efeito	Analito			
	Mo	Cr	V	Ti
Principal				
1	5,7 ± 1,04	-3,00 ± 0,80	-4,35 ± 0,94	-0,7 ± 1,38
2	1,4 ± 1,04	0,35 ± 0,80	-1,05 ± 0,94	-4,35 ± 1,38
3	10,4 ± 1,04	35,3 ± 0,80	22,9 ± 0,94	12,35 ± 1,38
Interações de dois fatores				
12	0,45 ± 1,04	-0,4 ± 0,80	-0,8 ± 0,94	3,1 ± 1,38
13	-7,95 ± 1,04	-1,95 ± 0,80	-0,15 ± 0,94	2,9 ± 1,38
23	0,45 ± 1,04	-0,5 ± 0,80	0,05 ± 0,94	-6,65 ± 1,38
Interações de três fatores				
123	-1,4 ± 1,04	0,05 ± 0,80	-0,7 ± 0,94	2,8 ± 1,38

1 – Oxigênio; 2 – Quantidade de amostra; 3 – HNO₃

Tabela 9. Efeitos principal e de interação e seus erros-padrão (%) para emulsão em n-propanol

Efeito	Analito			
	Mo	Cr	V	Ti
principal				
1	3,5 ± 1,52	0,05 ± 1,12	-2,45 ± 1,46	4,45 ± 1,84
2	11,8 ± 1,52	12,15 ± 1,12	11,8 ± 1,46	4,75 ± 1,84
3	7,7 ± 1,52	15,05 ± 1,12	26,7 ± 1,46	14,1 ± 1,84
Interações de dois fatores				
12	0,4 ± 1,52	1,8 ± 1,12	3,1 ± 1,46	1,75 ± 1,84
13	-7,9 ± 1,52	-2,25 ± 1,12	-0,1 ± 1,46	1,8 ± 1,84
23	0,5 ± 1,52	2,62 ± 1,12	1,75 ± 1,46	7,05 ± 1,84
Interações de três fatores				
123	-0,5 ± 1,52	-1,2 ± 1,12	-3,15 ± 1,46	4,45 ± 1,84

1 – Oxigênio; 2 – Quantidade de amostra; 3 – HNO₃

5.3 Parâmetros de mérito

Parâmetros analíticos de mérito foram estimados das curvas de calibração usando soluções aquosas de Triton X-100 3 %, e soluções preparadas em n-propanol/água (85/15 % em massa) contendo concentrações crescentes dos padrões inorgânicos dos analitos. Para efeito de comparação, dados obtidos das curvas de calibração preparadas com querosene fortificado com padrão organometálico (geralmente usado para métodos usando diluição direta da amostra em solvente orgânico) também são mostrados na Tabela 10.

Mesmo quando O₂ foi empregado como gás auxiliar, a concentração equivalente ao branco (BEC) foi relativamente maior para amostra preparada em querosene e com a emulsão sem detergente, o que é provavelmente causado pela maior carga de componentes orgânicos em suas composições. Os maiores valores de BEC tiveram conseqüente impacto, degradando os valores de limites de detecção (LD) e de limites de quantificação (LQ) calculados, especialmente nos menores comprimentos de onda (por exemplo, a linha 202,030 nm usada para Mo), para os quais as interferências por emissões de carbono são mais pronunciadas. LD e LQ foram calculados como 3σ e 10σ , respectivamente, onde σ é o desvio padrão de 10 medições do branco. O BEC foi calculado como, $I_b \times \text{Conc.}_p / I_p - I_b$, onde I_b é a intensidade do branco, Conc._p é a concentração do padrão e I_p é a intensidade do padrão. O BEC será calculado segundo esta relação em todas as determinações neste trabalho.

Comparando estes três procedimentos de preparação de amostra, pode ser visto que emulsões com detergente mostraram, geralmente, o melhor desempenho para LD e LQ, seguido pelas emulsões sem detergente. Apenas para Ti, a forma de introdução da amostra não afetou significativamente os parâmetros.

Tabela 10. Parâmetros analíticos de mérito

Elemento	Procedimento	Parâmetro		
		LD ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BEC ^c ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cr	Emulsão com detergente ^d	0,04	0,1	0,004
	Emulsão sem detergente ^e	0,05	0,15	0,008
	Diluição direta em querosene	0,15	0,4	0,013
Mo	Emulsão com detergente	0,1	0,4	0,05
	Emulsão sem detergente	0,8	2,6	0,53
	Diluição direta em querosene	1,5	5,0	0,13
Ti	Emulsão com detergente	0,6	2,0	0,008
	Emulsão sem detergente	0,4	0,8	0,028
	Diluição direta em querosene	0,2	0,6	0,024
V	Emulsão com detergente	0,2	0,7	0,032
	Emulsão sem detergente	0,2	0,7	0,022
	Diluição direta em querosene	0,2	0,6	0,011

^a LD na amostra é o limite de detecção na amostra de óleo. Para as emulsões, é aplicado um fator de 10 (baseado no fator de diluição).

^b LQ na amostra é o limite de quantificação na amostra de óleo. Para as emulsões, é aplicado um fator de 10 (baseado no fator de diluição).

^c BEC é a concentração equivalente ao branco

^d Condições otimizadas para emulsão com detergente: uso de O₂, HNO₃ e 10 % de amostra.

^e Para emulsão sem detergente: uso de O₂ e HNO₃ e 25 % de amostra.

5.4

Desempenho analítico e considerações finais sobre o método

Amostras de diesel fortificadas com padrões organometálicos (S-21) e um MRC de óleo combustível (NIST 1634 b) foram analisados usando dois procedimentos de emulsificação (emulsão com detergente e emulsão sem detergente). Ambos os procedimentos de emulsificação forneceram uma forma de preparação de amostra muito simples e fácil para introdução no plasma. Estes métodos também resultaram em boas recuperações para Mo, V e Ti em todas as amostras. Foram observadas recuperações um pouco mais baixas (90–92 %), mas ainda aceitável para Cr. Tal comportamento para Cr também foi reportado por outros autores quando amostras de óleo foram analisadas^{162, 177}.

Em ambos os casos, padrões inorgânicos foram usados para calibração, indicando que o procedimento minimiza qualquer variação de sinal relacionada à presença de diferentes espécies do analito. Uma amostra certificada de óleo combustível (NIST 1634 b) também foi analisada. Resultados de recuperação resumidos na Tabela 11 demonstraram que o procedimento por emulsificação é apropriado não apenas para análises de rotina para a determinação de elementos refratários em diesel, mas também apresenta grandes vantagens sobre o método tradicional baseado na introdução direta de amostras previamente diluídas em solvente orgânico.

Tabela 11. Recuperações percentuais para alguns elementos usando diferentes procedimentos de preparação da amostra (n = 4; p = 95 %, nível de fortificação: 5 µg g⁻¹ concentração final do analito).

Analito	Procedimento	Recuperação	
Cr	Emulsão com detergente	90,1 ± 1,6 %	-
	Emulsão sem detergente	90,3 ± 1,8 %	-
	Diluição direta em querosene	91,9 ± 2,4 %	-
Mo	Emulsão com detergente	103 ± 2 %	-
	Emulsão sem detergente	102 ± 2 %	-
	Diluição direta em querosene	92,3 ± 1,0 %	-
Ti	Emulsão com detergente	97,4 ± 1,4 %	-
	Emulsão sem detergente	98,7 ± 1,2 %	-
	Diluição direta em querosene	107 ± 2 %	-
V	Emulsão com detergente	106 ± 3 %	96,8 ± 1,4 %
	Emulsão sem detergente	92,7 ± 3,0 %	98,2 ± 1,2 %
	Diluição direta em querosene	105 ± 3 %	94,2 ± 1,9 %