



Jefferson Rodrigues de Souza

**Determinação elementar em óleo lubrificante,
óleo combustível e biodiesel por ICP OES e
DRC-ICP-MS**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadoras: Tatiana Dillenburg Saint’Pierre
Christiane Béatrice Duyck

**Rio de Janeiro
Fevereiro de 2011**



Jefferson Rodrigues de Souza

**Determinação elementar em óleo lubrificante e
óleo combustível por ICP OES e
DRC-ICP-MS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profª. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre
Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Profª. Christiane Béatrice Duyck
Co-orientadora
UFF

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Fábio Grandis Lepri
UFF

Dr. Almir Faria Clain
IRD

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de fevereiro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jefferson Rodrigues de Souza

Formado em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra em Agosto de 2009. Possui formação técnica em química, tendo atuado em indústrias do ramo siderúrgico, papelero e bebidas. Atuou como pesquisador no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO

Ficha Catalográfica

Souza, Jefferson Rodrigues de

Determinação elementar em óleo lubrificante e óleo combustível por ICP OES e DRC-ICP-MS / Jefferson Rodrigues de Souza; orientadora: Tatiana Dillenburg Saint’Pierre ; co-orientadora: Christiane Béatrice Duyck. – 2011.

122 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. DRC-ICP-MS. 3. ICP. OES. 4. Micronebulizadores. 5. Óleo combustível. 6. Óleo lubrificante. 7. Biodiesel. I. Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg. II. Duyck, Christiane Béatrice. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

“O verdadeiro químico vê Deus em todas as formas diversas do mundo exterior. E assim, à medida que contemplar a variedade e beleza do mundo exterior, e lhe penetrar as maravilhas científicas, saberá sempre se elevar até a Sabedoria Infinita, cuja bondade lhe permite provar as alegrias da ciência; tornar-se-á melhor ao mesmo tempo em que mais sábio.”

Humphry Davy
Químico Inglês séc. XIX

Agradecimentos

A Deus, por ter me sustentado até aqui;

Às minhas orientadoras, Professoras Tatiana D. Saint’Pierre e Christiane B. Duyck pela orientação e estímulo durante a realização deste trabalho;

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado;

Aos técnicos, Maurício Dupim, André da S. Vechi, Álvaro J. Pereira e Rafael C. C. Rocha, pelo auxílio competente e dedicado nas análises, pela amizade, apoio e tranquilidade sempre presentes.

Aos colegas e amigos do programa de pós-graduação, pela amizade e companheirismo em meio às dificuldades;

Aos amigos Eider Fernando, Fernanda Inda e Flávia Wandekoken, pela amizade sempre presente e auxílio durante a realização deste trabalho;

Aos professores do Departamento de Química da PUC - Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica;

Aos meus pais, Rusiel e Ademilde, e tios Nilsomar e Regina, pelo constante incentivo e apoio;

À minha namorada Tatiane, por compreender minha ausência e pelo amor e carinho durante esses dois anos;

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC – Rio, em especial à Fátima, pelo companheirismo e ajuda durante esses dois anos.

Resumo

Souza, Jefferson Rodrigues de; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg. **Determinação elementar em óleo lubrificante e óleo combustível por ICP OES e DRC-ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2011. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, são propostas duas metodologias para análise elementar em óleo lubrificante, óleo combustível e biodiesel, através das técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com célula de reação dinâmica. Foram combinadas a facilidade e a rapidez na preparação de amostras através da diluição direta em solventes orgânicos, sem tratamento prévio, com a capacidade multielementar das técnicas espectrométricas em estudo. Em ICP OES, foram avaliados os resultados analíticos para os micronebulizadores PFA-100 e Miramist através da análise de dois materiais de referência certificados, a saber, NIST 1634c (óleo combustível) e NIST 1085b (óleo lubrificante). Um planejamento experimental de alta resolução foi realizado para otimização das vazões de Ar e O₂ no fluxo de nebulização, com experimentos em duplicata e triplicata no ponto central. Aumentos na razão sinal-ruído foram observados para Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Ti e V e as maiores razões foram observadas para o micronebulizador PFA-100. As vazões de Ar e O₂ foram escolhidas de forma a maximizar essas razões. Para o Miramist, 0,50 L min⁻¹ (Ar) e 0,020 L min⁻¹ (O₂) foram usados, enquanto para o PFA-100, 0,45 L min⁻¹ (Ar) e 0,025 L min⁻¹ (O₂). Os materiais de referência NIST 1634c e NIST 1085b foram empregados para validação do método e as melhores recuperações foram obtidas para o micronebulizador PFA-100, com resultados entre 93% e 110%. Os limites de detecção para os dois micronebulizadores não variaram significativamente entre si, estando entre 0,48 ng g⁻¹ (Mn) e 15,8 ng g⁻¹ (Al). Em DRC-ICP-MS, foi realizado um planejamento composto central para otimização das condições operacionais do plasma. As vazões de argônio de nebulização e auxiliar apresentaram uma influência relevante sobre o teor de Ba⁺⁺, LaO⁺ e sobre a

intensidade do elemento índio. Uma condição de compromisso foi empregada, sendo $0,42 \text{ L min}^{-1}$ (Ar de nebulização) e $1,2 \text{ L min}^{-1}$ (Ar auxiliar). Para redução das interferências espectrais, o metano foi adotado como gás de reação. Os parâmetros operacionais, como a vazão do gás de reação e o parâmetro de rejeição q (R_{pq}), foram otimizados, visando a menor incidência de interferências sobre isótopos como ^{52}Cr e ^{56}Fe . Os materiais de referência NIST 1634c e NIST 1085b foram empregados para validação do método e as recuperações estiveram entre 90% e 110% para a maioria dos elementos, enquanto os limites de detecção estiveram entre $0,02 \text{ ng g}^{-1}$ (^{52}Cr) e $7,4 \text{ ng g}^{-1}$ (^{40}Ca). Os resultados obtidos para o material de referência NIST 1085b foram comparados entre os dois métodos propostos e os mesmos foram considerados concordantes, não diferindo entre eles em mais de 10% para a maioria dos elementos. Os resultados obtidos na análise elementar das amostras de óleo lubrificante mostram que realmente é possível avaliar o desgaste de equipamentos através da metodologia proposta, pois o aumento significativo de alguns elementos, como Fe, foi detectado nas amostras de lubrificante usado, enquanto a análise de amostras de biodiesel mostrou através da técnica de espectrometria de massa, que há nesse biocombustível a presença de elementos que não são contemplados na legislação brasileira.

Palavras-chave

DRC-ICP-MS; ICP OES; Micronebulizadores; Óleo Combustível; Óleo Lubrificante; Biodiesel

Abstract

Souza, Jefferson Rodrigues de; Saint’Pierre Tatiana Dillenburg (Advisor). **Elemental determination in lubricant oil and fuel oil by ICP OES and DRC-ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2011. 122p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Two methodologies for elemental analysis of lubricant oil, fuel oil and biodiesel are proposed, employing inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry with dynamic reaction cell. The methodologies combine the facility and fastness of sample preparation through direct dilution in organic solvents, without any pretreatment, with the multielemental capability of these spectrometric techniques. In ICP OES, the analytical results for the micronebulizers PFA-100 and Miramist were evaluated using two certified reference materials, NIST 1634c (residual fuel oil) and NIST 1085b (wear metals in lubricant oil). Ar and O₂ flow rates were optimized employing a high resolution experimental design was realized, with replicate experiments and triplicate at the central point. Improvement in the signal-to-noise ratio were observed for Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Ti and V and the highest ratios were obtained with the PFA-100 micronebulizer. The Ar and O₂ flow rates were optimized in order to improve these ratios. For Miramist, 0.50 L min⁻¹ (Ar) e 0.020 L min⁻¹ (O₂) were used and, for PFA-100, 0.45 L min⁻¹ (Ar) e 0.025 L min⁻¹ (O₂). The reference materials (NIST 1634c and NIST 1085b) were analyzed for validation of the method and the highest recoveries were obtained for the PFA-100 micronebulizer, with results between 93% and 110%. The limits of detection for both micronebulizers were very similar, between a range of 0.48 kg⁻¹ (Mn) and 15.8 µg kg⁻¹ (Al). In DRC-ICP-MS, a central composite design was realized for the optimization of the plasma operational conditions. The nebulizer and auxiliary flow rates showed a relevant influence on Ba⁺⁺ and LaO⁺ content and In intensity. A compromising condition was employed, being 0.42 L min⁻¹(Ar nebulizer flow rate), 0.1 L min⁻¹ (O₂ flow rate) and 1.2 L min⁻¹ (auxiliary flow rate). In order to minimize spectral

interference, methane was adopted in this work as reaction gas. The operational conditions of the reaction gas flow rate and rejection parameter q (R_{pq}), were optimized to minimize the interferences on isotopes, such as ^{52}Cr and ^{56}Fe . Two reference materials (NIST 1634c and NIST 1085b) were employed for method validation and the recoveries were between 90% and 110% for most elements, being the limits of detection between 0.02 ng g^{-1} (^{52}Cr) and 7.4 ng g^{-1} (^{40}Ca). The results obtained for the reference material NIST 1085b by the two proposed methods were in agreement at a 95% confidence level and did not show difference higher than 10% for most elements. The results obtained by elemental analysis of lubricant oils using the ICP OES methodology showed that it is possible to evaluate equipment wear through the analysis of its oil by the proposed methodology, since a significant increase of some elements concentrations, such as Fe, was detected in used lubricant oil samples. The analysis of biodiesel samples by ICP-MS indicated the presence of elements that are not controlled by the Brazilian legislation.

Keywords

DRC-ICP-MS; ICP OES; Micronebulizers; Fuel oil; Lubricant oil; Biodiesel

Sumário

1 Introdução	18
1.1 Óleo cru e seus derivados	18
1.1.1. Metais em petróleos e derivados	20
1.2 Técnicas analíticas empregadas para a determinação elementar em matrizes orgânicas	21
1.2.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	21
1.2.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado	26
1.3 Interferências	27
1.3.1 Interferências não espectrais	27
1.3.2 Interferências espectrais	28
1.4 Análise de amostras orgânicas em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	29
1.5 Célula de Reação Dinâmica	32
1.6 Métodos de preparo de amostra	36
1.7 Sistemas de Introdução de Amostras	38
1.8 Quimiometria	41
2 Objetivos	43
2.1 Objetivos Gerais	43
2.2 Objetivos Específicos	43
3 Materiais e Métodos	45
3.1 Reagentes e Soluções	45
3.2 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	46
3.3 Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Célula de Reação Dinâmica	48
4 Resultados e Discussão	51

4.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	51
4.1.1. Efeito da adição do oxigênio com micronebulizador PFA-100	51
4.1.2. Otimização das condições do plasma	60
4.1.3. Avaliação do desempenho dos dois micronebulizadores e validação das metodologias desenvolvidas	62
4.1.4. Aplicação Analítica	67
4.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Célula de Reação Dinâmica	71
4.2.1 Otimização das condições operacionais do plasma	71
4.2.2 Otimização das condições operacionais da célula de reação	75
4.2.3 Validação do método	85
4.2.4 Aplicação analítica	87
5 Conclusão	91
6 Referências	93
7 Anexos	100

Lista de Figuras

Figura 1: Componentes de um plasma indutivamente acoplado	22
Figura 2: Processos que ocorrem com a solução introduzida no plasma	23
Figura 3: Esquema simplificado do sistema óptico do ICP OES	24
Figura 4: Capacitor Silício - Dióxido de Silício	25
Figura 5: Retículo cristalino dos átomos de silício no dispositivo de carga acoplada	25
Figura 6: Montagem esquemática do ICP-MS com célula de reação dinâmica	26
Figura 7: Q_{spl} (<i>Quantity solvent plasma loaded</i>) em função da temperatura	31
Figura 8: Diagrama de estabilidade (1ª região)	33
Figura 9: ICP OES –LABSPECTRO / PUC - Rio	46
Figura 10: Micronebulizadores (a) PFA-100 TM e (b) Miramist TM	47
Figura 11: ELAN DRC II hospedado em câmara de fluxo laminar do Labspectro da PUC-Rio	49
Figura 12: Ponto de adição de oxigênio	50
Figura 13: Ponto de adição de oxigênio ao fluxo de nebulização do ICP OES	51
Figura 14: Ponto de adição do gás envoltório (sheath gas) no ICP OES	52
Figura 15: Influência da vazão do O ₂ sobre a SBR no fluxo de Ar principal	53
Figura 16: Influência da vazão do O ₂ sobre a SBR no fluxo de Ar de nebulização	53
Figura 17: Influência da vazão do O ₂ sobre a SBR no fluxo de Ar auxiliar	54
Figura 18: Influência da vazão do O ₂ sobre a SBR no fluxo de <i>sheath gas</i>	54

Figura 19: Espectro de emissão do carbono em 193 nm medido por ICP OES sem e com adição 20 mL min ⁻¹ de oxigênio ao gás de nebulização	56
Figura 20: Influência do oxigênio sobre a SBR com o micronebulizador PFA-100	57
Figura 21: Influência do oxigênio sobre a SBR com o micronebulizador Miramist	57
Figura 22: Razão SBR com O ₂ / SBR sem O ₂ medida por ICP OES com micronebulizador PFA-100 e Miramist	58
Figura 23: Espectro de emissão na região da linha do Cd em 214,440 nm medido por ICP OES utilizando o micronebulizador PFA-100	59
Figura 24: Espectro de emissão do vanádio 292,402 nm medido por ICP OES	60
Figura 25: Superfície de Resposta do V para o micronebulizador PFA-100	62
Figura 26: Superfície de Resposta do V para o micronebulizador Miramist	62
Figura 27: Comparativo das SBR para os micronebulizadores PFA-100 TM e Miramist TM medidas por ICP OES	64
Figura 28: Comparativo dos LOD's (ng g ⁻¹) para os micronebulizadores PFA-100 TM e Miramist TM medida por ICP OES	64
Figura 29: Teste de estabilidade da solução multielementar orgânica em xileno por ICP OES utilizando micronebulizador PFA-100	67
Figura 30: Superfície de resposta para óxidos	73
Figura 31: Superfície de resposta para bivalentes	73
Figura 32: Superfície de resposta para o Índio	73
Figura 33: Otimização univariada do argônio de nebulização	74
Figura 34: Otimização da célula de reação para o isótopo ⁵⁶ Fe (A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição Rpq	77
Figura 35: Otimização da célula de reação para o isótopo ⁴⁰ Ca (A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição Rpq	78
Figura 36: Otimização da célula de reação para o isótopo ⁵² Cr	

(A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição R _{pq}	79
Figura 37: Otimização da vazão do gás de reação para o isótopo ⁵⁹ Co	81
Figura 38: Otimização da vazão do gás de reação para o isótopo ⁶⁶ Zn	83
Figura 39: Otimização da vazão do gás de reação para os isótopos ⁶⁶ Zn e ⁶⁴ Zn	84

Lista de tabelas

Tabela 1: Íons comumente encontrados em análises de amostras orgânicas por ICP-MS (Adaptado de Hutton, 1986)	31
Tabela 2: Parâmetros instrumentais empregados para o método desenvolvido por ICP OES	48
Tabela 3: Condições operacionais empregadas	50
Tabela 4: Condições operacionais empregadas para o teste de adição do oxigênio em ICP OES utilizando micronebulizador PFA-100.	52
Tabela 5: Condições Operacionais do Planejamento Fracionário para otimização das variáveis por ICP OES	61
Tabela 6: Dados da curva de calibração externa: sensibilidade (S), coeficiente de determinação (R^2) e LOD.	63
Tabela 7: Concentrações, em mg kg^{-1} , obtidas na análise dos MRCs por ICP OES com os micronebulizadores PFA-100 e Miramist.	65
Tabela 8: Concentrações elementares, em mg kg^{-1} , determinadas em diferentes óleos lubrificantes por ICP OES utilizando micronebulizador Miramist	68
Tabela 9: Resultados obtidos na análise de biodiesel de diferentes matérias primas por ICP OES.	70
Tabela 10: Matriz do planejamento composto central	72
Tabela 11: Estudo da redução de interferências com gás metano na célula de reação por DRC-ICP-MS	80
Tabela 12: Parâmetros otimizados da célula de reação dinâmica	84
Tabela 13: Sensibilidade (S), coeficiente de determinação (R^2) e LODs obtidos para o DRC-ICP-MS	85
Tabela 14: Resultados, em mg kg^{-1} , obtidos pela análise dos MRCs NIST 1085b e 1635c por DRC-ICP-MS.	86
Tabela 15: Concentrações, em ng g^{-1} , obtidas para análise de amostras de biodiesel de diferentes matérias primas através do	

DRC-ICP-MS	88
Tabela 16: Comparativo entre as técnicas de ICP OES e DRC-ICP-MS para as amostras de biodiesel.	89
Tabela 17: Teste de hipótese para validação dos resultados obtidos pela técnica ICP OES empregando micronebulizador PFA-100	118
Tabela 18: Teste de hipótese para validação dos resultados obtidos pela técnica ICP OES empregando micronebulizador Miramist	119
Tabela 19: Teste de hipótese para comparação entre os micronebulizadores Miramist e PFA-100 pela técnica de ICP OES	120
Tabela 20: Teste de hipótese para validação dos resultados obtidos pela técnica DRC-ICP-MS	121
Tabela 21: Teste de hipótese para comparação entre as técnicas ICP OES e DRC-ICP-MS	122

Lista de Abreviaturas

DRC-ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Célula de Reação Dinâmica

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

ET AAS – Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

EN – Norma Européia

B2, B3, B5 e B100 – Mistura de biodiesel ao petrodiesel onde 2; 3; 5 e 100 são os teores do mesmo adicionados ao combustível fóssil

PM10 – Material particulado com dimensões até 10 µm

Qspl – *Quantity solvent plasma loaded*

Rpa – Parâmetro de rejeição “a” segundo equação de Mathieu

Rpq – Parâmetro de rejeição “q” segundo equação de Mathieu

SBR – Razão sinal/ruído, obtida pela razão entre o sinal líquido e o sinal bruto

MRC – Material de referência certificado

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

RF- Radiofrequência.