

1 Introdução

1.1 Óleo cru e seus derivados

O petróleo, ou óleo cru, é composto predominantemente por hidrocarbonetos saturados e aromáticos, mas também contém compostos heteronucleares, água emulsificada e minerais, e sua composição depende de sua origem geográfica. (Duyck, Miekeley *et al.*, 2007; Caumette, Lienemann, Merdrignac, Bouyssiére *et al.*, 2009)

Os óleos combustíveis são obtidos através do fracionamento térmico do óleo cru, empregando torres de destilação atmosférica ou à vácuo. Os principais são gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene de aviação e diesel. Os óleos residuais de alta viscosidade são obtidos do refino do petróleo ou através da mistura de destilados pesados com óleos residuais de refinaria. Estes são utilizados como combustível pela indústria, de modo geral em equipamentos destinados a geração de calor - fornos, caldeiras e secadores, ou indiretamente em equipamentos destinados a produzir trabalho a partir de uma fonte térmica (Portaria ANP nº 80/1999). A composição bastante complexa dos óleos combustíveis residuais depende não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processos e misturas que sofreram nas refinarias, de modo que possa atender às várias exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade (<http://www.br.com.br> Acessado em 12 de julho de 2010).

A queima desses combustíveis é responsável pela emissão de compostos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, pois combustíveis fósseis possuem metais e metalóides que são originários do seu processo de formação, bem como de aditivos adicionados durante o processo de produção e refino. Os mesmos são liberados na queima desses combustíveis em veículos automotores e em plantas de força.

Além da emissão de metais e metalóides durante a queima, ocorrem paralelamente a liberação de compostos orgânicos como CO₂, SO_x, NO_x, CO entre outros, que são potenciais causadores do efeito estufa e da chuva ácida. Desta forma, a busca por combustíveis alternativos que resultem em menor

impacto ao meio ambiente e à saúde humana, têm ganhado mais importância nos últimos anos. Alguns combustíveis alternativos têm sido desenvolvidos, como o biodiesel.

O biodiesel é um biocombustível originado da reação de transesterificação de um óleo de origem vegetal ou gordura animal com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador (NaOH, KOH, entre outros). Essa reação resulta em uma mistura composta de monoalquil ésteres, glicerol (co-produto), álcool, resíduo de catalisador, ácidos graxos livres, tri, di e monoglicerídeos. Processos químicos e físicos posteriores à reação separam o biodiesel da glicerina formada e, após o processo de lavagem do biodiesel, o mesmo se encontra apto para o emprego em motores do ciclo diesel. É utilizado puro (B100) ou em misturas binárias com petrodiesel em proporções definidas em legislação como, por exemplo, B2, B3, B5, que correspondem à proporção de 2, 3 e 5% (v/v) de biodiesel, respectivamente, e não requer alteração dos motores do ciclo diesel para sua utilização, se tornando dessa forma, um substituto natural do petrodiesel.

Mesmo misturas inferiores a B2 podem melhorar os processos de combustão, resultando em redução da emissão de material particulado (PM10), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos, aumentando a lubrificidade do combustível e, dessa forma, aumentando o ciclo de vida do motor diesel. (Woods e Fryer, 2007)

Outro importante derivado do petróleo utilizado em larga escala é o óleo lubrificante, que é empregado para reduzir efeitos indesejáveis, como o desgaste de equipamentos. Os óleos lubrificantes compostos basicamente por parafinas, naftenos e, em menor proporção, por hidrocarbonetos aromáticos. (Van, 1997) O desgaste do equipamento pode ter origem na ação mecânica, por exemplo, pela ação do atrito entre os componentes do motor, ou ação química, caracterizada pela corrosão desses componentes.

Equipamentos parados por deficiência de lubrificação causam prejuízos, principalmente no que se refere a desgaste prematuro, perda de rendimento, redução da vida útil do equipamento e, nos casos mais graves, o travamento do motor. Visando reduzir custos, a análise elementar do óleo lubrificante surgiu como apoio à manutenção dos equipamentos, ou seja, através de uma série de análises do óleo lubrificante usado, pode-se avaliar onde e quando os prováveis problemas surgirão. Dessa forma, há maior qualidade e menor custo com manutenção, aumento da vida útil do equipamento e economia de combustível e

óleo lubrificante. (<http://www.grupotecnoclub.com.br>. <Acessado em 3 de abril de 2010>)

1.1.1. Metais em petróleo e derivados

Metais e metalóides em óleo cru e derivados podem ser naturalmente encontrados ou sendo resultado da adição durante a produção, transporte ou a estocagem. (Duyck, Miekeley *et al.*, 2007; Pereira, Moraes *et al.*, 2010) Geralmente esses elementos estão presentes no óleo cru como sais inorgânicos (principalmente na forma de cloretos e sulfatos de K, Mg, Na e Ca) associados à fase aquosa emulsificada no óleo ou como compostos organometálicos de Cu, Fe, Ni, V e Zn. (Duyck, Miekeley *et al.*, 2007; Caumette, Lienemann, Merdrignac, Bouyssiere *et al.*, 2009)

Os efeitos negativos de metais no óleo cru incluem o possível envenenamento do catalisador, gerando uma formação maior de gases e coque, reduzindo assim o rendimento na obtenção de gasolina, reações paralelas indesejáveis no processo de refino, incrustações em tubulações, emissão de compostos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. (Amorim, Welz *et al.*, 2007; Caumette, Lienemann, Merdrignac, Bouyssiere *et al.*, 2009; Dittert, Silva *et al.*, 2009; Pereira, Moraes *et al.*, 2010)

Além dos aspectos técnicos de produção, a determinação de elementos traço em óleo cru, óleo combustível e em suas diversas frações orgânicas é relevante para se obter uma avaliação dos impactos ambientais de empresas que se utilizam desses produtos. (Bettinelli, Spezia *et al.*, 1995) Além da ocorrência natural de elementos como Ni e V e seus compostos, alguns outros elementos são adicionados durante o processo de produção da gasolina, com o intuito de melhorar o desempenho do combustível no motor. Como exemplo, pode-se citar o aditivo tetra-etil chumbo, o qual teve sua utilização proibida em combustíveis para veículos automotores na década de 1990, devido aos impactos ambientais e à saúde humana decorrentes da sua utilização. (Yabutani, Motonaka *et al.*, 2008)

O desenvolvimento de métodos para análises elementares em óleos lubrificantes também é de grande importância, uma vez que a extensão do desgaste dos componentes do motor pode ser diagnosticada preventivamente pela determinação de metais presentes nestes. (Aucelio, Souza *et al.*, 2007)

Do ponto de vista da legislação é importante monitorar os teores de Ca, Mg, Na e K no biodiesel, devido à formação de compostos indesejáveis que podem danificar a estrutura mecânica do motor por corrosão e comprometer, dessa forma, seu ciclo de vida útil. Além do teor desses elementos, o teor de P também é relevante, pois esse elemento altera as propriedades do combustível, comprometendo seu desempenho. (Dos Santos, Herrmann *et al.*, 2007) As normas ASTM D6751, EN 14213, EN 14214 e ANP 255 fixaram as concentrações máximas de metais alcalinos (Na e K) em 5 mg kg^{-1} , de metais alcalinos terrosos (Ca e Mg) em 5 mg kg^{-1} e de P em 10 mg kg^{-1} . (Knothe, 2006)

1.2

Técnicas analíticas empregadas para a determinação elementar em matrizes orgânicas

Na busca por informações sobre a composição química de amostras de petróleo e seus derivados, bem como de biocombustíveis, têm-se desenvolvido métodos analíticos, especialmente os espectrométricos, que sejam capazes de fornecer informações sobre os mesmos, nos níveis de concentração impostos pelas legislações pertinentes com relação aos teores máximos permitidos para determinados elementos. As principais técnicas empregadas para este fim são a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Neste trabalho foram empregadas as técnicas de ICP OES e ICP-MS.

1.2.1

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Plasmas indutivamente acoplados revolucionaram a prática de análises elementares. Em particular, o plasma de argônio têm sido uma fonte notável de vaporização, atomização, excitação e ionização para espectrometria de emissão atômica e de massas.

O plasma mostrado na Figura 1 é formado quando uma centelha gerada por uma descarga elétrica do tipo Tesla desloca um elétron de um átomo de argônio. Esse elétron, por sua vez, é acelerado por um campo eletromagnético perpendicular ao sentido do fluxo do gás do plasma (geralmente Ar), como exemplificado na Figura 1. O elétron acelerado então inicia uma reação em

cadeia, deslocando elétrons de outros átomos de argônio, de acordo com o seguinte equilíbrio:

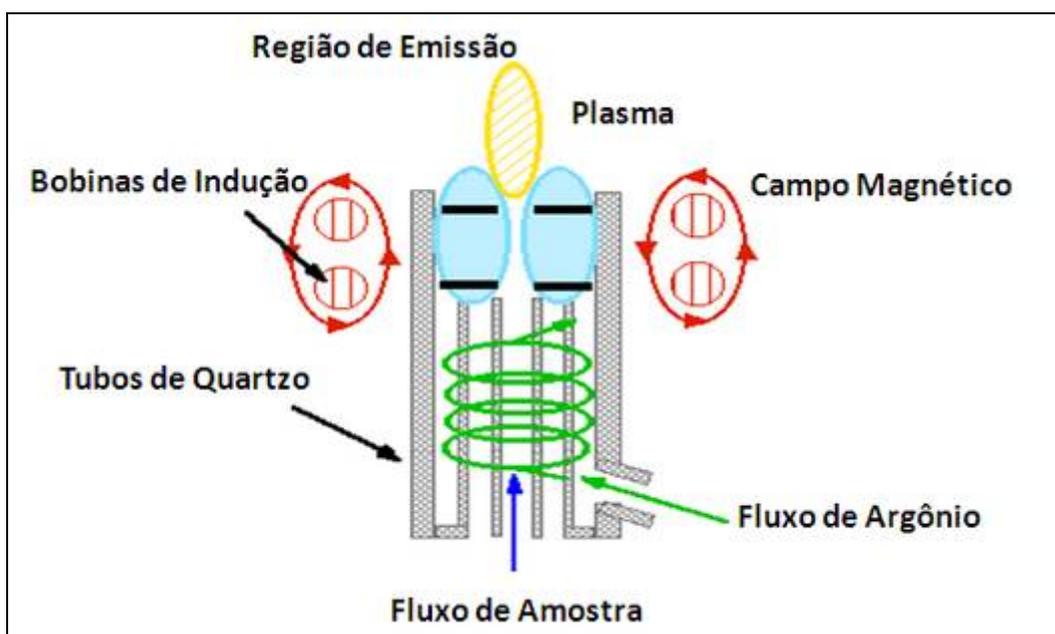
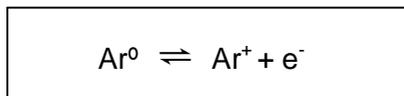
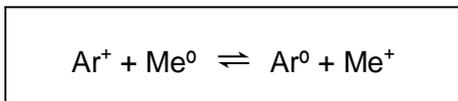


Figura 1: Componentes de um plasma indutivamente acoplado.

O átomo de Ar possui um potencial de ionização relativamente elevado (aproximadamente 15 eV) e por isso é capaz de ionizar grande parte dos elementos da tabela periódica. Essa ionização se procede através da transferência de energia cinética dos íons monovalentes de Ar^+ para os analitos de interesse pelo mecanismo a seguir:



No plasma, a amostra é submetida a altas temperaturas e sofre os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização, como demonstrado na Figura 2. Os átomos e íons formados são excitados no plasma, sofrendo transições eletrônicas e, ao retornarem aos seus estados fundamentais, seus elétrons liberam energia radiante. Conseqüentemente, o espectro de emissão de um elemento é composto por linhas atômicas e iônicas de diferentes comprimentos de onda. (Boss, 1997)

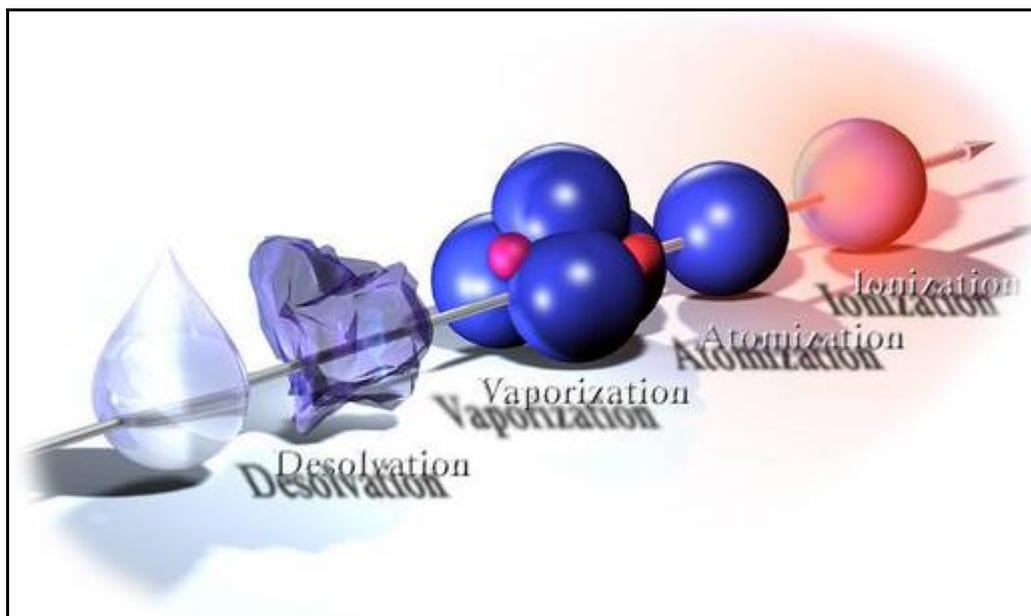


Figura 2: **Processos que ocorrem com a solução introduzida no plasma.**

A radiação emitida pela população de átomos/íons no plasma é então direcionada para o sistema óptico do ICP OES. Como pode ser observado na Figura 3, a radiação é então resolvida por um espectrômetro composto por uma rede de difração do tipo Echelle e um prisma (montagem Echelle) gerando um espectro bidimensional. Após a separação da radiação em seus comprimentos de onda característicos, a mesma alcança o detector, onde é realizada a contagem de fótons emitidos.

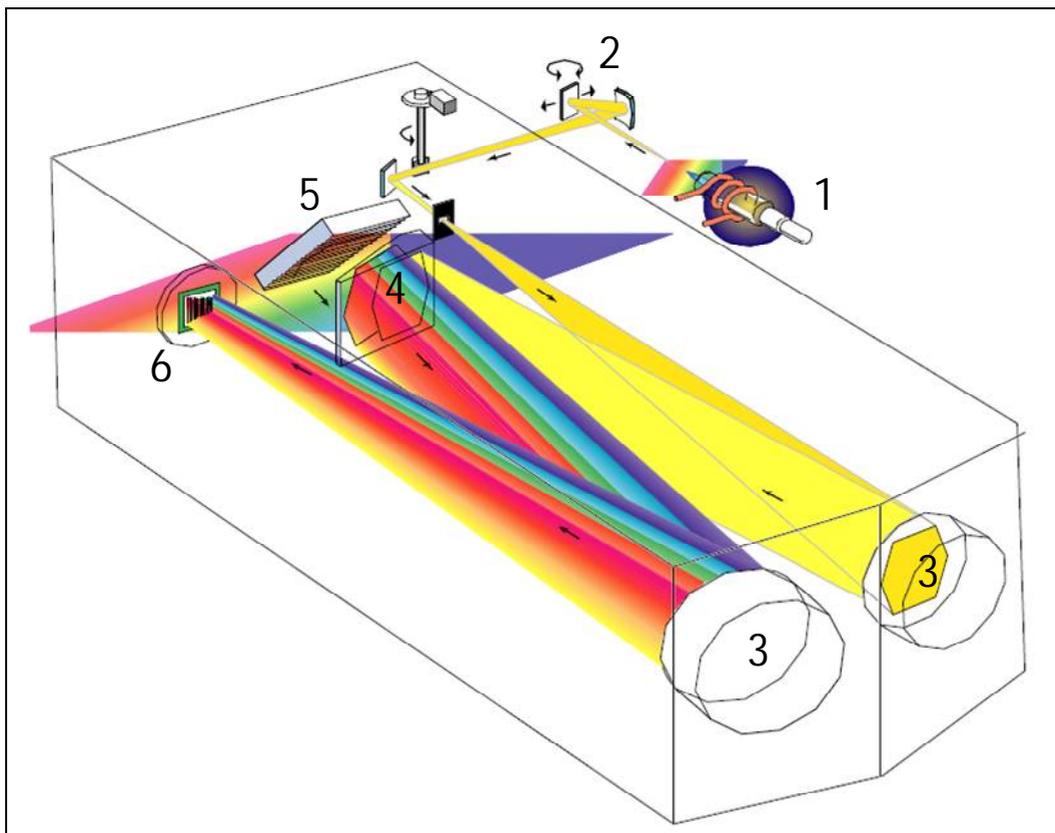


Figura 3: **Esquema simplificado do sistema óptico do ICP OES.**

1: Plasma Indutivamente Acoplado; 2: Espelhos; 3: Espelhos Colimadores; 4: Prisma; 5: Rede de difração Echelle; 6: Detector de estado sólido (CCD)

O sistema de detecção evoluiu de simples dispositivos fotomultiplicadores para os dispositivos de carga acoplada (CCD). Este, por sua vez, representou um avanço significativo que possibilitou a resolução de interferências que os detectores mais antigos não eram capazes de resolver. Detectores de estado sólido com alta sensibilidade para aplicações espectroscópicas têm sido desenvolvidos, e são eles: Arranjo de fotodiodos (*PDA*), dispositivos de injeção de carga (*CID*) e dispositivo de carga acoplada (*CCD*). Os dispositivos de injeção de carga e de carga acoplada são baseados na propriedade do silício de estado sólido em ser sensível à radiação eletromagnética, e pertencem à ampla classe de dispositivos denominados dispositivos de transferência de carga (*CTD*). (Boss, 1997) Nestes dispositivos, os átomos de silício estão ligados entre si, formando uma rede, como pode ser observado na Figura 5. A ligação silício-silício pode ser rompida através da incidência de fótons que possuam comprimentos de onda situados na região do visível ou ultravioleta. (Boss, 1997)

Quando essa ligação é rompida, o elétron é liberado e é formado um “buraco” na rede cristalina, como exemplificado na Figura 5.

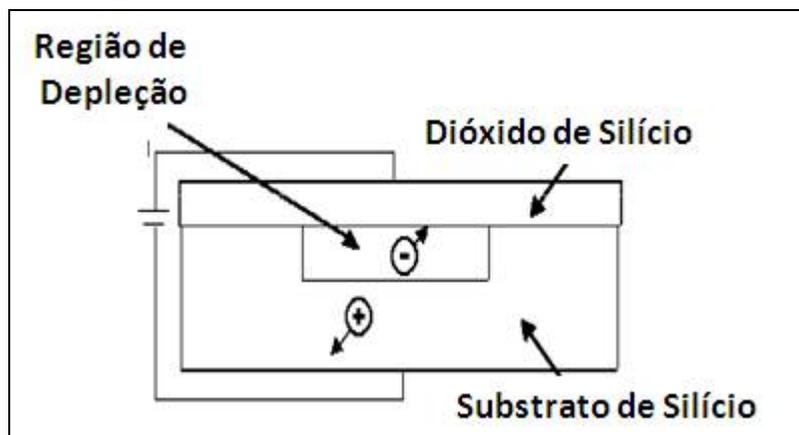


Figura 4: Capacitor Silício - Dióxido de Silício

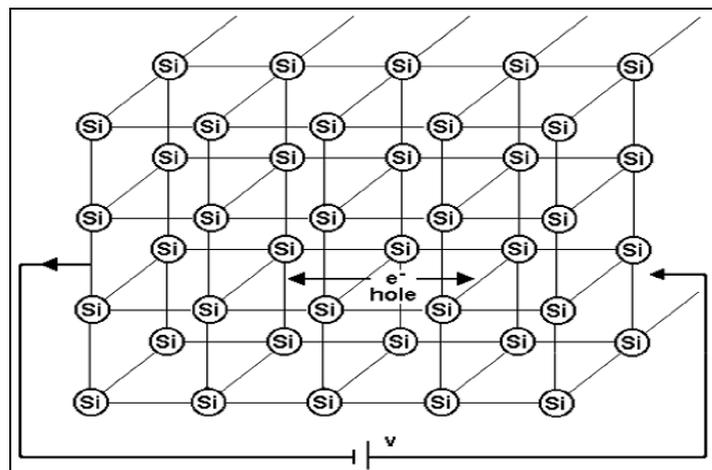


Figura 5: Retículo cristalino dos átomos de silício no dispositivo de carga acoplada

Se uma diferença de potencial é aplicada através do bloco de silício, os elétrons livres se moverão em direção oposta ao campo elétrico aplicado ou para a interface do SiO_2 como na figura 4, enquanto as vacâncias irão se mover em outra direção. Esse movimento dos elétrons livres e do buraco no retículo cristalino, cria uma corrente que é proporcional à quantidade de fótons que incide sobre a superfície do dispositivo de estado sólido. (Boss, 1997) A combinação do sistema óptico (policromador) com o sistema de detecção confere ao ICP OES a capacidade de realização de análise multielementar simultânea.

1.2.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

A técnica de ICP-MS tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar sequencial rápida aliada à alta sensibilidade. Nessa técnica, os íons gerados no plasma, são direcionados para o analisador de massas que possui a finalidade de separá-los em função de sua razão massa/carga. No mercado estão disponíveis diversos modelos de ICP-MS com separadores de massa distintos, porém, o mais difundido é o separador de massas com quadrupolo. A Figura 6 mostra os componentes internos de um ICP-MS dotado de célula de reação dinâmica quadrupolar.

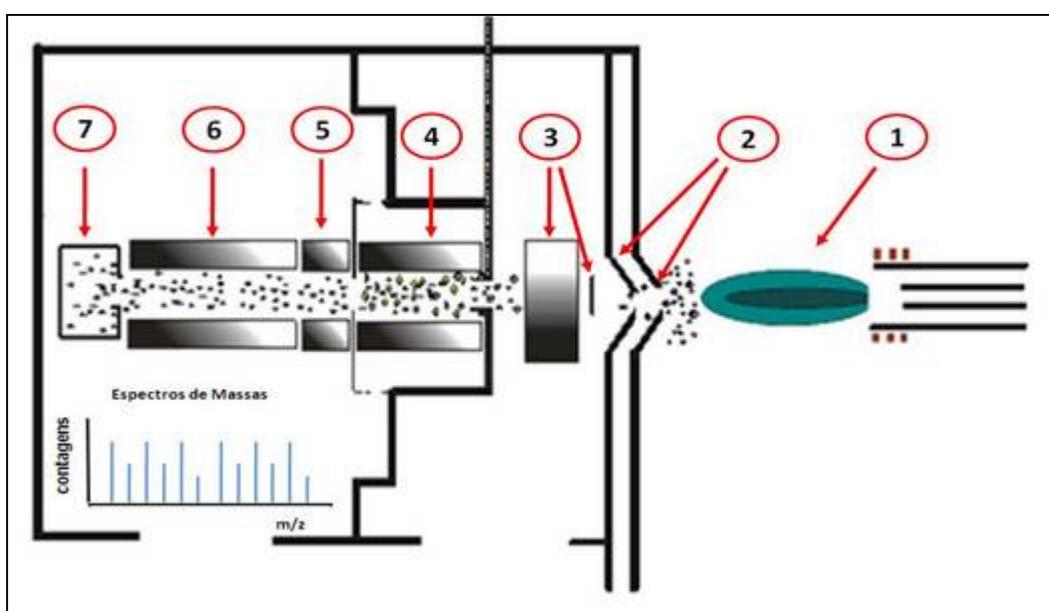


Figura 6: **Montagem esquemática do ICP-MS com célula de reação dinâmica.**

1 = Plasma; 2= cones sampler e skimmer; 3 = foto *stop* e lente iônica; 4 = célula de reação dinâmica; 5 = pré-filtro; 6 = separador de massas (quadrupolo); 7 = detector

O ambiente onde são formados os íons se encontra à pressão ambiente, e o acoplamento dessa fonte de íons ao espectrômetro de massas que se encontra em uma região de aproximadamente 10^{-6} Torr representou um desafio ao desenvolvimento desta técnica. Dessa forma, desenvolveu-se uma interface para realizar a extração e envio do feixe iônico para o separador de massas. A interface apresenta pressão negativa de aproximadamente 10^{-3} Torr e, dessa forma, possibilitou o acoplamento do plasma ao separador de massas.

O feixe iônico entra na interface através do orifício do cone *sampler*, que tem aproximadamente 1 mm de diâmetro, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente,

e também parte dos íons positivos são eliminados do sistema pelas bombas responsáveis pelo vácuo. Parte do feixe passa para a região de alto vácuo do quadrupolo (10^{-6} atm) através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde na sequência, o feixe iônico é atraído e colimado por lentes iônicas e direcionado para o analisador de massas. O princípio de funcionamento do mesmo, baseia-se na aplicação de correntes elétricas em pares diametralmente opostos das guias do quadrupolo. Através da variação rápida desses campos sobre o sistema quadrupolar, os íons sofrem desvios em suas trajetórias, de forma que apenas os elementos que possuem uma razão massa/carga que mantenha sua trajetória mais estável, conseguirão alcançar o sistema de detecção.

Por se tratar de uma técnica analítica baseada na determinação de elementos traço através da medição de suas razões massa/carga, a mesma apresenta a incidência de interferências espectrais, relacionadas à presença de outras espécies, poliatômicas ou não, que possuam a mesma razão massa/carga do analito a ser analisado.

1.3 Interferências

Uma interferência pode ser definida como uma alteração do sinal analítico da amostra em relação ao padrão de calibração, ambos com a mesma concentração. De modo geral, as interferências podem ser classificadas em não-espectrais e espectrais. Mudar definição ou por a referencia (Ricardo Aucelio)

1.3.1 Interferências não espectrais

As interferências não-espectrais são caracterizadas pelas diferenças nas propriedades físico-químicas entre a amostra e as soluções de calibração, como a tensão superficial e a viscosidade, que ocasionam alterações nas taxas de transporte e nebulização da solução, além de supressão de ionização, efeito espaço-carga para ICP-MS e conseqüentemente, na resposta do equipamento. Para solucionar este tipo de interferência, normalmente se aplicam técnicas de calibração específicas ou medidas de contorno, tais como:

- I. Simulação de matriz (*Matrix matching*): Consiste na preparação de soluções padrão para a curva de calibração com composição similar à amostra;
- II. Padronização Interna: Consiste na adição de um elemento que não esteja presente na amostra (se presente, deve-se conhecer a concentração exata do mesmo), em todas as soluções, brancos, nos padrões da curva de calibração e amostras, em quantidades idênticas, de forma a obter-se um sinal normalizado, compensando as variações sofridas pelos analitos nas diferentes soluções;
- III. Adição do Analito: Consiste na realização da curva de calibração, através de adições, na amostra, de concentrações crescentes e conhecidas do elemento de interesse, que gere uma elevação significativa no sinal do mesmo;
- IV. Aumento na diluição de amostras que possuam alto teor de sólidos dissolvidos, desde que não resulte em diluição excessiva dos analitos.
- V. Diluição isotópica para ICP-MS

1.3.2 Interferências espectrais

Esse tipo de interferência ocorre quando o espectrômetro não é capaz de distinguir entre diferentes espécies. No caso do ICP OES, o sistema óptico não é capaz de resolver linhas ou bandas de emissão com comprimentos de onda muito próximos ao da linha do analito de interesse. Para se contornar esse problema, usualmente, realiza-se a análise através de outra linha que não sofra interferência, uma vez que existe um número grande de opções de linhas de emissão.

Em espectrometria de massa, a interferência espectral ocorre quando a resolução do equipamento não é suficiente para separar espécies com razões massa/carga próximas (Bjorn, Frech *et al.*, 1998). As interferências espectrais são classificadas de acordo com a espécie interferente:

- I. Interferência isobárica direta, caracterizada pela sobreposição total ou parcial das razões massa/carga de um isótopo de outro elemento sobre o analito;

- II. Íons poliatômicos (MX^+), gerados pela recombinação de íons gerados no plasma, originados por componentes do solvente, da amostra, ou até por componentes da atmosfera ou do próprio gás que compõe o plasma;
- III. Íons de óxidos refratários (MO^+), que podem ser formados pela decomposição incompleta dos componentes da matriz ou por recombinação de íons no plasma com oxigênio presente no solvente, na atmosfera ou na amostra;
- IV. Íons de dupla carga (M^{+2}), que pode ser do próprio analito, tendo sua razão massa/carga reduzida à metade, fazendo com que ocorra uma diminuição no sinal real do analito, ou pela dupla ionização de outros elementos presentes na solução da amostra, tendo massa correspondente ao dobro da massa do analito.

As principais interferências espectrais são usualmente informadas pelo *software* do equipamento e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, por equações de correção ou ainda, por formas alternativas de introdução da amostra (quando estas permitem a separação do analito da matriz, eliminando as espécies interferentes). Por sua vez, as interferências ocasionadas por óxidos e íons de dupla carga são, normalmente, controladas pela otimização das condições operacionais do plasma, como a potência da radiofrequência e a vazão do gás de nebulização, que definem a temperatura e a posição de amostragem no plasma. (Vanveen, Bosch *et al.*, 1994)

1.4

Análise de amostras orgânicas em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A análise de amostras de natureza orgânica em ICP-MS apresenta algumas complicações, tais como depósitos de carbono nos cones e aumento significativo na incidência de espécies poliatômicas, causando uma depreciação dos limites de detecção e da sensibilidade em relação às matrizes aquosas. (Alves, Minnich *et al.*, 1994)

A escolha do solvente apropriado para determinação elementar em ICP-MS deve satisfazer a algumas condições, tais como: (i) ser capaz de dissolver a amostra de forma satisfatória; (ii) não apresentar alta volatilidade e (iii) causar o mínimo de interferências possíveis. (Duyck, Miekeley *et al.*, 2002)

Essa técnica, porém, não é capaz de eliminar interferências espectrais, devendo ser escolhidos isótopos livres de interferências e/ou aplicados métodos matemáticos baseados nas abundâncias naturais de isótopos alternativos.

De forma a minimizar a incidência de interferências poliatômicas de possíveis componentes da amostra de leitura, é usualmente empregado um sistema de dessolvatação que objetiva a redução do Qspl (*Quantity of solvent plasma loaded*), que é a quantidade de solvente que efetivamente atinge o plasma. De acordo com Maessen (Maessen, Kreuning *et al.*, 1986), o Qspl pode ser estimado pela equação baseada na lei dos gases ideais.

$$Q_{spl} \text{ (mg s}^{-1}\text{)} = 0,27 \times Q_G \text{ (L min}^{-1}\text{)} \times P_{vap} \text{ (mmHg)} \times MM \text{ (g mol}^{-1}\text{)} / T \text{ (K)}$$

Onde:

Qspl = quantidade de solvente que chega ao plasma

Q_G = vazão do gás carreador

P_{vap} = pressão de vapor a uma dada temperatura

MM = massa molar do solvente empregado

T = temperatura

A pressão de vapor pode ser estimada pela equação de Antoine, que utiliza parâmetros empíricos determinados para cada solvente em questão, como segue:

$$\log P_{vap} = A - B / (C + T)$$

Onde A, B e C são os parâmetros determinados empiricamente e T é a temperatura, em K. A Tabela com os parâmetros empíricos para o cálculo da pressão de vapor pela equação de Antoine se encontra no anexo VI deste trabalho.

A Figura 7 mostra o Qspl em função da temperatura, para diferentes solventes. Como se pode observar, quanto maior a pressão de vapor do solvente, maior o Qspl, aumentando a incidência de interferências poliatômicas ocasionada por componentes da matriz.

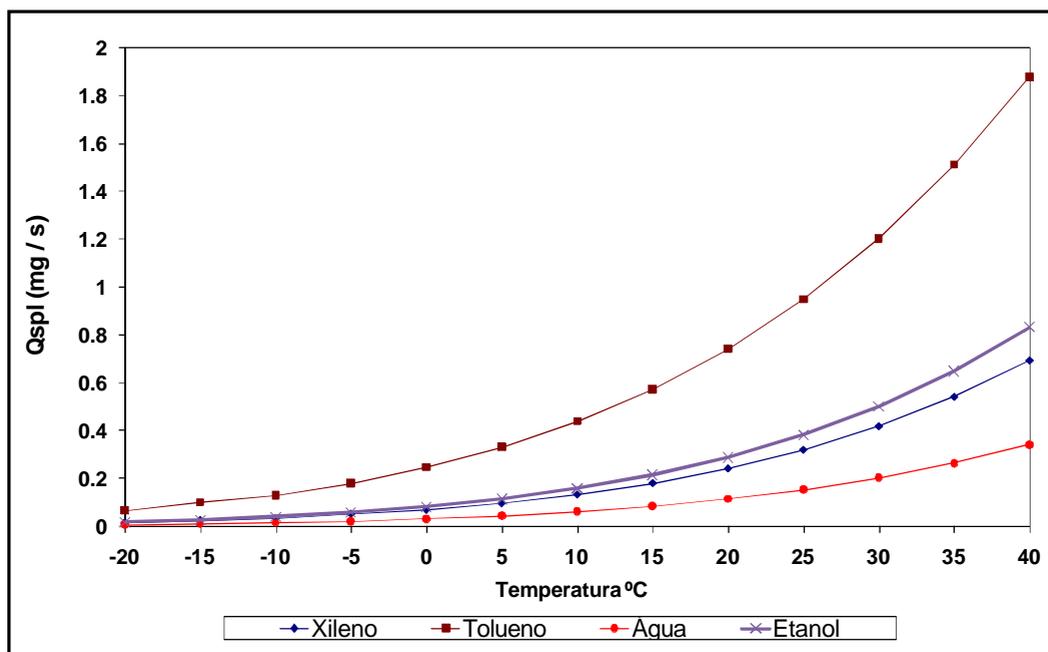


Figura 7: Qspl (*Quantity solvent plasma loaded*) em função da temperatura.

Hutton (Hutton, 1986) propôs um método para determinação de traço de metais em solventes orgânicos e, dessa forma, listou algumas espécies interferentes oriundas do aumento da quantidade de solvente no plasma. Essas espécies estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Íons comumente encontrados em análises de amostras orgânicas por ICP-MS (Adaptado de Hutton, 1986)

| Espécies | Massa | Íon interferido |
|---|-------|-----------------|
| $^{12}\text{C}_2^+$ | 24 | Mg |
| $^{13}\text{C}_2^+ - ^{12}\text{C}_2\text{H}^+$ | 25 | Mg |
| $^{12}\text{CN}^+$ | 26 | Mg |
| $^{12}\text{CO}^+ - \text{N}_2^+$ | 28 | Si |
| $^{12}\text{CO}_2^+$ | 44 | Ca |
| $^{12}\text{CO}_2\text{H}^+ - ^{13}\text{CO}_2^+$ | 45 | Sc |
| $^{13}\text{CO}_2\text{H}^+$ | 46 | Ti, Ca |
| Ar^{12}C^+ | 52 | Cr |
| Ar^{13}C^+ | 53 | Cr |
| ArO^+ | 56 | Fe |
| ArOH^+ | 57 | Fe |
| $^{40}\text{Ar}_2^+$ | 80 | Se |

1.5 Célula de Reação Dinâmica

A célula de reação dinâmica têm sido empregada com sucesso para amenizar interferências espectrais. (Tanner, Baranov *et al.*, 2002) Ela é composta de um quadrupolo onde é empregada correntes elétricas em cada par de guias. No compartimento onde está localizada a célula, é adicionado um gás de reação/colisão como, por exemplo, H₂, He, NH₃, CH₄ ou O₂ ou misturas deles, que ao colidir com espécies interferentes desencadeiam reações moleculares, eliminando-as. Esta tecnologia pode ser considerada uma alternativa interessante à instrumentação de alta resolução (HR-ICP-MS), pelo uso de reações moleculares com gases puros para eliminação de interferências espectrais. (D'ilio, Violante *et al.*, 2006). O quadrupolo é caracterizado pela bem definida região de estabilidade que é expressa pelos parâmetros da equação de Mathieu, **a** e **q**. (Tanner e Baranov, 1999)

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_x = -\mathbf{a}_y = \frac{4eV_{dc}}{m\omega^2r^2}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_x = -\mathbf{q}_y = \frac{2eV_{rf}}{m\omega^2r^2}$$

Onde:

e = carga eletrônica

V_{dc} = voltagem dc pólo-pólo

m = massa do íon

ω = frequência angular da RF

r = raio do arranjo quadrupolar

V_{rf} = amplitude da radio frequência pico a pico

O quadrupolo da célula é frequentemente operado na primeira região de estabilidade ($0 < q < 0,908$; $0 < a < 0,24$), como mostrado na Figura 8.

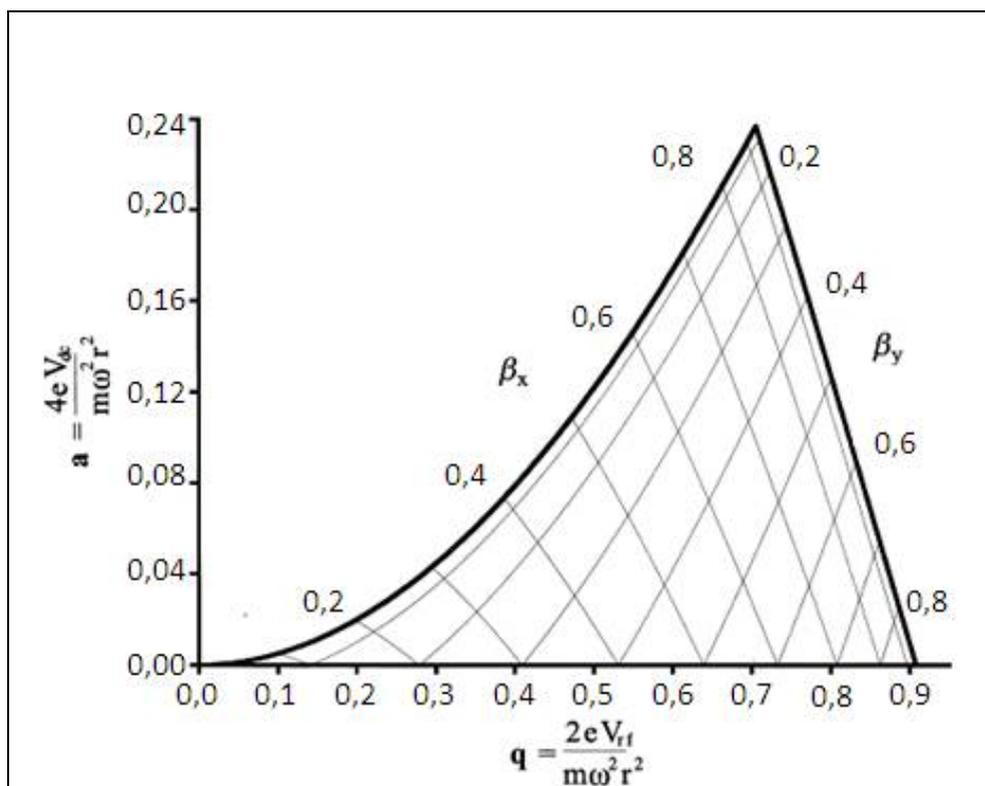
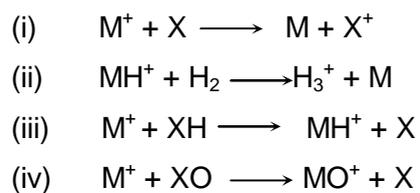


Figura 8: Diagrama de estabilidade (1ª região).

Íons que possuem massas de modo que a e q estejam dentro da região de estabilidade, tem sua trajetória estável e permanecem na célula, estando assim, sujeitos à ação dos gases de reação/colisão. De modo contrário, os íons que possuem massas em que a e q estejam fora da região de estabilidade, são ejetados do dispositivo pela desestabilização de suas trajetórias. (Tanner e Baranov, 1999)

Muitos mecanismos de reação podem ocorrer na célula (Iglesias, Gilon *et al.*, 2002), tais como: (i) transferência de carga, (ii) transferência de próton, (iii) transferência de hidrogênio e (iv) transferência atômica.



As reações podem ocorrer tanto com a espécie interferente como com o analito, dessa forma, o gás de reação/colisão é selecionado para reagir especificamente ou mais rapidamente com a espécie interferente. (Iglesias, Gilon *et al.*, 2002)

A eficiência de rejeição conhecida como resolução química, pode ser definida como a razão entre o SBR na presença do gás de reação pelo SBR na ausência do mesmo e, se o interferente reage com o gás da célula enquanto o sinal do analito permanece constante, e assumindo que não há novas espécies interferentes sendo geradas na célula, a eficiência da resolução química será da mesma extensão que a reação do interferente. (Bandura, Baranov *et al.*, 2001)

Idealmente, devem-se considerar as seguintes características durante a avaliação do desempenho da resolução química em um espectrômetro de massas (i) redução do sinal interferente; (ii) redução do sinal do analito; (iii) ruído do sinal analítico e (iv) ruído do *background* (fundo). (Koppelaar, Eiden *et al.*, 2004).

A quantificação pode ser realizada de forma direta, quando se determina a concentração do analito na sua razão m/z específica, ou de forma indireta, quando se determina sua concentração através da razão m/z de uma espécie específica oriunda de sua reação com o gás reagente da célula. Porém, essa alternativa de determinação indireta possui alguns inconvenientes, como a possível formação de mais de uma espécie do analito com o gás de reação. (Bandura, Baranov *et al.*, 2001)

As reações químicas, pelo menos para os processos íon-molécula, são altamente específicas devido à termoquímica e cinética de cada razão m/z e, como essas reações são exponencialmente proporcionais ao número de colisões, a distribuição de energia cinética é um fator limitante na resolução isobárica dessas interferências. (Bandura, Baranov *et al.*, 2001) Segundo Koppelaar e colaboradores, as condições termodinâmicas e cinéticas têm que ser levadas em consideração no desenvolvimento de estratégias de correção em DRC. (Koppelaar, *et al.*, 2004)

A propriedade de estado que indica se uma determinada reação química é termodinamicamente favorável é a energia livre de Gibbs, dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde:

ΔG = Variação da energia livre de gibbs

ΔH = Variação da entalpia da reação

T = Temperatura (K)

ΔS = Variação da entropia da reação

Contudo, para reações bimoleculares de partículas pequenas como em reações de transferência de prótons, a variação de entropia é negligenciável, e para essas reações a propriedade de estado que definirá se são favoráveis de ocorrer ou não é a variação de entalpia da reação.

A célula de reação dinâmica não remove os íons do feixe iônico, apenas altera sua natureza química, ou seja, os interferentes sofrem alteração em suas respectivas razões m/z, permitindo a detecção do analito. Como se trata de um ambiente dinâmico pode ocorrer à formação de novas espécies interferentes na célula. Essas novas interferências são eliminadas da célula através da banda passante caracterizada pela zona de estabilidade, como consta na Figura 8. (Olesik e Jones, 2006)

A remoção de interferências espectrais pelo uso da célula de reação tem sido empregada em diferentes matrizes com relativo sucesso. Bonnefoy e colaboradores desenvolveram um método para determinação de cromo em amostras de sangue utilizando amônia como gás de reação e a remoção da espécie poliatômica $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ foi realizada com sucesso. (Bonnefoy, *et al.*, 2005)

D'ilio e colaboradores desenvolveram um método para determinação de arsênio, cádmio, cromo e chumbo em leite digerido, empregando a célula de reação dinâmica e utilizando amônia como gás de reação para eliminação das interferências sobre a determinação de cromo. Para os demais elementos, foi utilizado o método de correção através de equações matemáticas. (D'ilio, Petrucci *et al.*, 2008). Em outro trabalho, o mesmo grupo de pesquisa desenvolveu um método analítico para determinação de 17 elementos em sangue. Foram empregados os gases oxigênio para os elementos As e Se, e amônia para Al, Cr, Mn e V. Nesse trabalho, os elementos As e Se foram determinados indiretamente, através de seus respectivos óxidos formados na célula de reação. (D'ilio, Violante *et al.*, 2006).

De Almeida e colaboradores estudaram a origem e a transformação de selênio e suas espécies ao longo do processo de refino. Uma das técnicas

empregadas neste trabalho foi a DRC-ICP-MS com gás metano na célula de reação, no qual foi confirmada a drástica redução nos níveis de interferências dos íons poliatômicos de Ar sobre os isótopos de selênio. (De Almeida, *et al.*, 2009)

A intensidade de incidência de interferências espectrais em ICP-MS possui relação direta com a composição da matriz da amostra a ser analisada e, dessa forma, métodos de pré-tratamento das mesmas são empregados no intuito de minimizar essas interferências.

1.6 Métodos de preparo de amostra

A análise direta de amostras orgânicas através de técnicas espectrométricas após dissolução em solvente orgânico apropriado é vantajosa pela rapidez, porém, é prejudicada pela incidência de interferências espectrais e não espectrais, que podem ser introduzidas pelo solvente ou pela própria amostra. Para contornar esse problema, usualmente são empregados processos de tratamento prévio de amostras, como emulsificação, digestão, e/ou sistemas alternativos de introdução de amostra.

De Jesus e colaboradores determinaram sódio e potássio em amostras de biodiesel micro-emulsificadas em n-propanol por espectrometria de absorção atômica em chama. (De Jesus, *et al.*, 2008). A micro-emulsificação também foi utilizada por Souza e colaboradores em um método para determinação Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr e Co em óleo cru por ICP OES. O método foi validado pela análise do MRC NIST 1634c com boas recuperações e LODs na ordem de ng g^{-1} . (De Souza, *et al.*, 2006). Um fator que deve ser levado em consideração ao se utilizar os métodos de preparo de amostra baseados em emulsificação é a heterogeneidade no perfil da névoa no momento de sua nebulização, que causa um efeito negativo na repetitividade e reprodutibilidade do método.

Pereira e colaboradores, (Pereira, *et al.*, 2010) propuseram um método para determinação de metais e metalóides em derivados leves e pesados de óleo cru, empregando a digestão em forno de microondas como método de preparo de amostra, através da técnica DRC-ICP-MS. O método foi considerado adequado para a análise de elementos que sofrem interferências espectrais, como Fe e Cr. Os métodos de preparo de amostras baseados na destruição da matéria orgânica através da digestão ácida em forno de microondas possuem desvantagens, como a limitação do número de amostras que podem ser

processadas simultaneamente. Um agravante no caso de amostras de óleo cru é a grande quantidade de ácido necessária para sua digestão, que pode causar a supressão do sinal analítico, requerendo às vezes uma excessiva diluição da amostra, além do longo tempo necessário para completar a digestão.

Dos Santos e colaboradores, desenvolveram um método analítico para determinação de Ca, P, Mg, K e Na em biodiesel pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), utilizando otimização multivariada após diluição direta das amostras em etanol. (Dos Santos, *et al.*, 2007). Esse método apresentou a vantagem de ser rápido e permitir o emprego de padrões de calibração inorgânicos, porém, o emprego do padrão interno foi necessário para corrigir as interferências não espectrais, provenientes da diferença das propriedades físico-químicas entre as soluções de calibração e as amostras.

Edlund e colaboradores, (Edlund, *et al.*, 2002), propuseram um método para determinação elementar em biodiesel por ICP OES empregando diluição direta em querosene. Neste trabalho, foi estudada a adição de oxigênio em diferentes fluxos de argônio e o mesmo foi adicionado no fluxo de nebulização, onde ocorreram as maiores razões sinal/ruído. O método foi considerado adequado para o fim proposto, e, apesar de ser um método de preparo de amostras relativamente rápido, não permitiu o emprego de padrões inorgânicos. Uma vantagem obtida neste trabalho foi o emprego de óleo mineral para a diluição das amostras e padrões de calibração, o que dispensou o emprego de padrão interno, visto que, as propriedades físico-químicas que causam diferenças nas taxas de aspiração e nebulização entre amostras e padrões de calibração foram equalizadas.

Woods e Fryer (Woods e Fryer, 2007), desenvolveram um método para análise de biodiesel empregando ICP-MS com célula de colisão. Neste trabalho foram estudados diferentes gases de colisão como He, H₂ e Xe para avaliação de diversos isótopos, entre eles, ²⁴Mg, ⁵²Cr, ⁵¹V e ⁵⁵Mn. O preparo de amostras consistiu na simples diluição em querosene com padronização interna. O emprego da célula de colisão permitiu a redução significativa das interferências espectrais de espécies poliatômicas combinadas com Ar e C, e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios.

A diluição em solventes orgânicos possui a vantagem de ser mais rápida e prática em relação à digestão ácida em forno de microondas e micro-emulsificação, porém, a introdução de solventes orgânicos no plasma pode comprometer a estabilidade e o equilíbrio energético do mesmo, sendo

necessárias ações corretivas para tais efeitos, como por exemplo, o emprego de sistemas de dessolvatação ou a introdução de oxigênio.

1.7 Sistemas de Introdução de Amostras

Solventes orgânicos podem ser convenientemente introduzidos em técnicas baseadas em plasma indutivamente acoplado pelo emprego de diferentes sistemas de introdução de amostras, como vaporização eletrotérmica (ETV) e *laser ablation*, bem como nebulizadores pneumáticos combinados com sistemas de dessolvatação criogênica ou por membrana ou mesmo, com câmaras de nebulização com sistema de refrigeração. (Bjorn e Frech, 2003)

Amostras são comumente introduzidas no plasma na forma de um aerossol finamente disperso gerado a partir de soluções, através de nebulizadores pneumáticos combinados com câmaras de nebulização. (Bjorn e Frech, 2001) Se a nebulização for realizada sob regime de auto-aspiração, a taxa de aspiração e, conseqüentemente, o aporte de analito no plasma, serão fortemente influenciados pelas propriedades físico-químicas da solução de leitura. Porém, se for utilizado o bombeamento pneumático, esse inconveniente é contornado.

O mecanismo de geração da névoa baseia-se basicamente na transferência da energia cinética do gás de nebulização, normalmente argônio, para a solução aspirada. As equações 1 e 2 fornecem, respectivamente, a variação do diâmetro das gotículas de aerossol em função do tempo e o fator de evaporação do solvente que compõe o aerossol. (Todoli e Mermet, 2006)

$$d^3 = d_0^3 - Et$$

Eq: 1

$$E = \frac{48 D_v \sigma p_s M^2}{(\rho RT)^2}$$

Eq:2

Onde:

d = diâmetro da gotícula a tempo t

d_0 = diâmetro inicial da gotícula

E = fator de evaporação

t = tempo

D_v = coeficiente de difusão do vapor do solvente

σ = tensão superficial do solvente

p_s = pressão de vapor saturado

M = massa molar do solvente

ρ = densidade do solvente

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Como pode ser observado pelas equações acima, o diâmetro das gotículas do aerossol formado tem relação direta com as propriedades físicas da solução de aspirada e, em consequência dessa relação, ocorrerão diferenças nas eficiências de transporte do analito para o plasma entre as soluções de calibração e a amostra, se as propriedades entre as mesmas não forem idênticas.

Encontram-se disponíveis no mercado diversos nebulizadores pneumáticos com desenhos específicos para cada tipo de aplicação. Normalmente, os nebulizadores pneumáticos operam a uma taxa de aspiração entre $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ (Todoli e Mermet, 1999), porém, quando se deseja analisar uma amostra que possua volume disponível limitado, de natureza tóxica ou que ocasione um nível elevado de interferências poliatômicas, devido à natureza da matriz, torna-se recomendável o emprego de micronebulizadores que operam, geralmente, a uma taxa de aspiração na ordem de $\mu\text{L min}^{-1}$.

Boyssiere e colaboradores, (Bouyssiere, *et al.*, 2006) desenvolveram um método, em ICP-MS, para determinação de mercúrio em gases condensados e solventes ricos em carbono, empregando sistema de micro injeção e um nebulizador de introdução direta. Para garantir a estabilidade do plasma e evitar depósitos de carbono nos cones, os autores utilizaram oxigênio no gás carreador com uma vazão de 70 mL min^{-1} . O método foi considerado adequado para o fim proposto, empregando um nebulizador de introdução direta de alta eficiência.

De maneira semelhante, Kahen (Kahen, Strubinger *et al.*, 2003) desenvolveu um método para determinação de Ni, V, Ag, Cd, Ba e Pb em

amostras de petróleo, também empregando o nebulizador de introdução direta. Os efeitos positivos da redução do aporte de solvente sobre a estabilidade do plasma foi comentada neste trabalho. Contudo, os teores de óxidos e íons dupla carga foram maiores em relação aos teores encontrados na análise de matrizes aquosas, principalmente devido à adição de oxigênio ao plasma.

Caumette e colaboradores, (Caumette, *et al.*, 2009) estudaram o efeito de supressão de sinal analítico durante a análise de derivados de petróleo e combustíveis. Foi concluído que a principal razão para essa supressão é a redução da energia disponível no plasma devido ao maior aporte de solvente orgânico no plasma. Para contornar esse problema, os autores propuseram um sistema de introdução de amostra baseado no acoplamento de um nebulizador de consumo total da amostra a uma câmara de nebulização aquecida. Os resultados obtidos para a análise para o MRC NIST 1634c foram satisfatórios, mostrando a importância da eliminação / redução da matéria orgânica que chega ao plasma durante a análise.

Santelli e colaboradores, (Santelli, Oliveira *et al.*, 2008) desenvolveram um método para determinação de enxofre em gasolina, querosene e óleo diesel para a técnica de ICP OES, empregando como método de preparo de amostras a micro-emulsificação. O método, que emprega um micronebulizador de fluxo paralelo Miramist como sistema de introdução de amostra, foi considerado adequado para o fim proposto visto que as análises obtidas para os MRCs foram satisfatórios.

D'ilio e colaboradores, (D'ilio, Violante *et al.*, 2006) realizaram a determinação simultânea de 17 elementos em sangue. Descrever preparo de amostra por DRC-ICP-MS. Neste trabalho os autores empregaram um nebulizador PFA-400 para introdução da amostra combinado a um sistema de dessolvatação de alta eficiência. Foram empregados como gases de reação a amônia para Al, Ba, Cd, Co, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zr e oxigênio para determinação de As na forma de seu óxido. O método foi considerado adequado para o fim proposto.

1.8 Quimiometria

Com o advento da Quimiometria, o uso de experimentos estatisticamente planejados cresceu rapidamente em vários campos de pesquisa no Brasil, especialmente na Química, Engenharia Química, Engenharia de Alimentos e Biotecnologia (Neto, Scarminio *et al.*, 2006)

O planejamento experimental é uma ferramenta útil na otimização de métodos analíticos. O mesmo se baseia na avaliação da alteração na resposta do método, a exemplo da razão sinal/ruído, quando ocorrem alterações nos parâmetros instrumentais e/ou reacionais.

A determinação das condições instrumentais em que a resposta analítica apresenta um máximo pode ser realizada através de análise mono ou multivariada. O emprego de análise monovariada pode induzir a um erro na determinação das condições ótimas de análise quando existem efeitos de interação entre os parâmetros a serem otimizados e, dessa forma, a análise multivariada é empregada com maior sucesso. Uma vantagem do planejamento experimental é a possibilidade de realização de um número reduzido de experimentos sem comprometer de forma significativa a localização das condições ótimas de operação. (Barros *et al.*, 2003)

A determinação das condições operacionais otimizadas pode ser realizada através do método da superfície de resposta. Esse método se baseia no emprego de planejamentos fatoriais e resulta em um gráfico que mostra como os diferentes parâmetros influenciam a resposta analítica estudada. Através dessa superfície, obtida por ajustes matemáticos a partir de dados empíricos, é possível determinar a região de máximo desempenho de um método analítico. No entanto, um conhecimento prévio do comportamento do processo a ser otimizado, resulta em uma menor quantidade de experimentos a serem realizados. (Montgomery, 1997)

Em química analítica, o planejamento experimental tem sido empregado com sucesso para otimização de metodologias por diversos autores. Campos e colaboradores (Campos, Goncalves *et al.*, 2009), utilizaram o método da superfície de resposta para otimizar a geração de vapor frio para a determinação de metil-mercúrio em sedimentos, empregando o acoplamento entre cromatografia líquida e espectrometria de absorção atômica. Através do método de otimização empregado nesse estudo, foi possível determinar os parâmetros relevantes para o método, bem como os efeitos de interação. Também

determinando mercúrio, Brandão e colaboradores (Brandão, De Campos *et al.*, 2005) utilizaram um planejamento fatorial 2^5 para otimizar as condições operacionais em CV-AAS para determinação deste contaminante em gasolina.

Kahen e colaboradores (Kahen *et al.*, 2003) desenvolveram um método para análise de amostras de petróleo utilizando um nebulizador de introdução direta de alta eficiência (DIHEN) em espectrometria de massas. Para otimização das condições operacionais, como a posição do DIHEN e as vazões dos fluxos de Ar auxiliar e de nebulização, foi empregado um planejamento experimental e, através desse estudo, foi possível determinar as condições ideais à realização da análise de amostras de petróleo, bem como determinar os efeitos de interação entre as variáveis operacionais.