

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções de calibração e amostras foram preparadas por diluição gravimétrica em xileno (VETEC Química Fina, RJ) utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Para equalizar as diferenças de viscosidades entre a curva de calibração e as diferentes amostras de biodiesel, foi usado óleo mineral (VETEC Química Fina, RJ) numa diluição de 10% m/m em xileno nas soluções de calibração. Para as amostras de óleo lubrificante foi empregado padrão interno para correção de interferências não espectrais. Amostras de biodiesel foram analisadas de diferentes matérias primas: algodão, girassol, fritura, palma, pequi, soja, sebo e mamona, e amostras comerciais de óleo lubrificante automotivo novo e usado; e óleo lubrificante empregado nas bombas de vácuo do ICP-MS, novo e usado (Talpa 30). Os fatores de diluição empregados neste trabalho foram: 1:10 para as amostras de foram biodiesel, aproximadamente 1:400 para as amostras de óleo lubrificantes automotivo novo, 1:350 para as amostras de óleo lubrificante automotivo usado, aproximadamente 1:20 para as amostras de óleo lubrificantes das bombas de vácuo do ICP-MS novo e usado, e para os materiais de referência certificado NIST 1634c e NIST 1085b foram de 1:40 e 1:120, respectivamente.

As soluções de calibração foram feitas pela diluição apropriada de um padrão organometálico multielementar Conostan S21 900 mg kg<sup>-1</sup> (21 elementos em óleo, Conostan S21, Conoco, Ponca City, OK, USA). Para os estudos de interferências também foram empregados padrões organometálicos monoelementares de Zn, La e Ba e, como padrão interno, In e Y (todos da Conostan, Oklahoma, Estados Unidos).

Argônio 99,99% (Linde, Rio de Janeiro, Brasil) e oxigênio 99% (também da Linde) foram empregados nos fluxos dos equipamentos ICP OES e DRC-ICP-MS.

Para validação dos métodos propostos, foram analisados dois materiais de referência certificados, a saber, NIST 1634c (*National Institute of Standards and*

*Technology, Gaithersburg, MD, USA*) (*residual fuel oil*) e NIST 1085b (*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA*) (*wear metals in lubricant oil*).

### 3.2 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

As medições foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo 4300 DV Perkin Elmer (Perkin Elmer-Sciex, Norwalk, CT, USA), a Figura 9 apresenta uma foto do equipamento em questão.



Figura 9: ICP OES –LABSPECTRO / PUC - Rio

O sistema de introdução de amostras foi composto por um nebulizador micro-concêntrico (PFA-100) da *Elemental Scientific* (Estados Unidos, Figura 10a) ou um nebulizador de fluxo paralelo (Miramist) da *Glass Expansion* (Estados Unidos, Figura 10b), ambos acoplados a uma câmara de nebulização do tipo Twister para introdução de orgânicos (*Glass expansion, model TwisterTM Part Number: 20-809-0004HE*) e sistema de tocha desmontável com injetor de 1,0 mm de diâmetro interno (*Glass Expansion, Austrália*). Foi utilizado oxigênio de alta pureza (AGA, Barueri, 99%) controlado por um rotâmetro da *Cole Porter*.

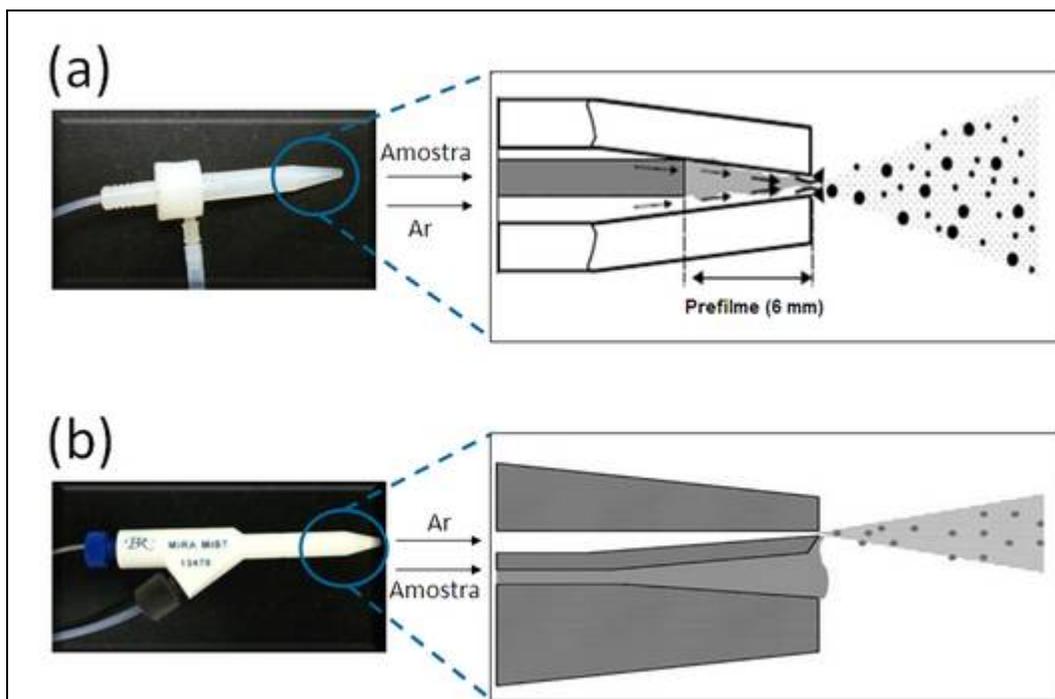


Figura 10: Micronebulizadores (a) PFA-100™ e (b) Miramist™

O micronebulizador PFA-100™ é feito em teflon, sendo resistente à presença de HF, e também podendo ser empregado para amostras de natureza orgânica. Aparentemente, esse micro nebulizador é idêntico ao nebulizador pneumático concêntrico, mas em uma inspeção próxima à ponta do mesmo, pode ser observado que o capilar para introdução da amostra termina a aproximadamente 6 mm antes da ponta do nebulizador como mostrado na Figura 10a (Todoli e Mermet, 2006) formando um filme da solução aspirada dentro do nebulizador, onde ocorre a transferência de energia cinética do gás de nebulização para a amostra iniciando a formação da névoa.

O micro nebulizador de fluxo paralelo, Miramist™, possui um desenho particular onde os fluxos de argônio de nebulização e da solução seguem por orifícios distintos e paralelos entre si. Quando a amostra chega à ponta do nebulizador, a mesma emerge através do orifício do capilar e forma um filme que, ao entrar em contato com o gás de nebulização, recebe a energia cinética do mesmo, formando assim a névoa. (Todoli e Mermet, 2006) O nebulizador de fluxo paralelo possui a vantagem, em relação ao PFA-100, de poder ser empregado para análises de amostras que possuam um maior teor de sólidos dissolvidos, com menor risco de entupimento.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros operacionais otimizados para realização das análises subsequentes.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais empregados para o método desenvolvido por ICP OES.

Parâmetro	Valor
Potência do gerador RF	1500 W
Gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Ar auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Oxigênio (nebulização)	0,020 L min <sup>-1</sup>
Ar nebulização	0,40 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração	0,20 mL min <sup>-1</sup>
Tempo de integração	5 a 10s
Aquisição de dados	Área de Pico
Correção de <i>background</i>	Dois pontos

As linhas de emissão, em nm, empregadas nesse trabalho foram: Zn (I) 213,857; V (II) 292,402; Ti (II) 334,940; Si (I) 251,611; Pb (II) 220,353; P (I) 213,617 ; Ni (II) 221,648; Mo (II) 202,031; Mn (II) 257,610; Mg (I) 285,213; Fe (II) 259,939; Cu (I) 324,752; Cr (II) 267,716; Cd (II) 214,440; Ca (II) 393,366; Ba (II) 455,403; B (I) 249,772; Al (I) 308,215 e Ag (I) 328,068.

Para as linhas Ba (II) 455,403 nm e Ca (II) 393,366 nm, empregou-se a visão radial do plasma devido a alta sensibilidade dessas linhas que resulta na saturação do detector na medida axial, enquanto que, para todas as demais, foi empregada a vista axial.

A curva de calibração foi realizada através do padrão multielementar S21 diluído em xileno, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg kg<sup>-1</sup>. Ítrio, na concentração de 1 mg kg<sup>-1</sup> na solução de leitura, foi empregado como padrão interno, para correção de possíveis diferenças entre as propriedades físico-químicas das soluções de calibração e amostra.

### 3.3

#### **Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Célula de Reação Dinâmica**

As medições foram realizadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, dotado de célula de reação dinâmica modelo

DRC II (Perkin Elmer - Sciex, Norwalk, Estados Unidos). Na Figura 11 é apresentada uma foto do equipamento utilizado neste trabalho, localizado no Labspectro, do Departamento de Química da PUC-Rio. O gás utilizado na célula de reação dinâmica foi o metano (99,995%) da White Martins (Brasil).



Figura 11: ELAN DRC II hospedado em câmara de fluxo laminar do Labspectro da PUC-Rio.

O sistema de introdução de amostras foi composto por um nebulizador micro-concêntrico, PFA-100<sup>TM</sup> (*Elemental Scientific*) acoplado a um sistema de dessolvatação criogênico, (ISOMIST<sup>TM</sup>, *Glass Expansion, USA*), mantido em 5°C e sistema de tocha desmontável com injetor de 0,85 mm de diâmetro interno. A amostra foi introduzida utilizando-se uma bomba peristáltica de alta resolução (IPC – *High Precision Multichannel, ISMATEC, USA*). A adição de oxigênio foi realizada através de um controlador de fluxo de massa (MKS *Instruments, INC. Model 247 D*), como mostrado na Figura 12.

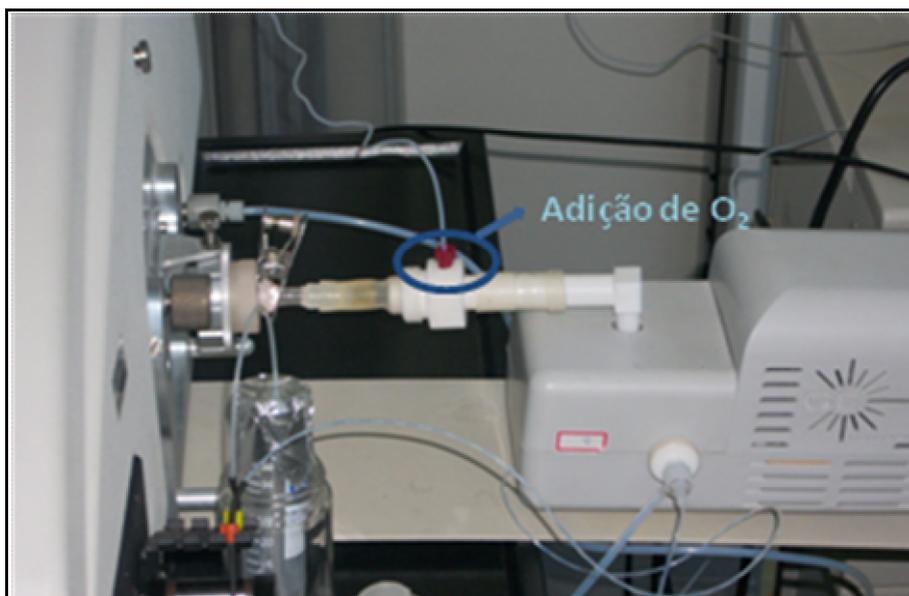


Figura 12: Ponto de adição de oxigênio.

Na Tabela 3 são apresentadas as condições operacionais empregadas no método desenvolvido.

Tabela 3: Condições operacionais empregadas

Parâmetro	Valor
Potência RF	1300 W
Plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão de Ar nebulizador	0,42 L min <sup>-1</sup>
Vazão do Gás O <sub>2</sub>	0,1 L min <sup>-1</sup>
Cones	Pt
Modo de varredura	<i>peak-hopping</i>
Varreduras por leitura	5
Leituras por replicatas	1
Replicatas	5
<i>Dwell time</i>	50 ms
Operação do detector	<i>Dual mode</i>

A curva de calibração foi preparada com o padrão organometálico S21 em xileno, nas concentrações de 10; 20; 30; 40; 60; 80 e 100 ng g<sup>-1</sup>. O índio foi empregado como padrão interno para correção de possíveis interferências não espectrais, em uma concentração de 50 ng g<sup>-1</sup>.