

## 4

**Resultados e Discussão****4.1****Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado****4.1.1.****Efeito da adição do oxigênio com micronebulizador PFA-100**

A análise de amostras diluídas em solventes orgânicos, através das técnicas espectrométricas com plasma indutivamente acoplado, normalmente requer a adição de oxigênio, que pode ser introduzido no plasma junto com o gás nebulizador ou com o gás auxiliar, para favorecer a decomposição dos compostos orgânicos em CO e CO<sub>2</sub> e evitar a deposição de compostos de carbono não queimados em partes do equipamento. Dessa forma, foi realizado um estudo para avaliar a influência da adição de oxigênio nos fluxos de Ar principal, Ar de nebulização, Ar auxiliar e *sheath gas*, que é o gás de envoltório, adicionado perpendicularmente ao fluxo principal de argônio, na entrada do injetor sobre a razão sinal / fundo (SBR). As figuras 13 e 14 mostram os pontos de adição de oxigênio no fluxo de nebulização e do sheath gas.



Figura 13: Ponto de adição de oxigênio ao fluxo de nebulização do ICP OES

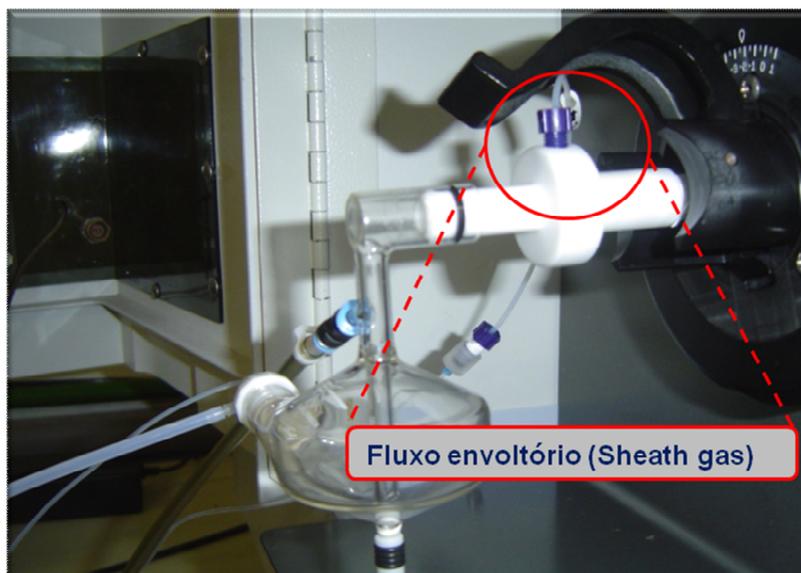


Figura 14: Ponto de adição do gás envoltório (sheath gas) no ICP OES

A SBR foi obtida pela razão entre o sinal líquido e a radiação de fundo. As condições operacionais empregadas para este estudo estão dispostas na Tabela 4, que foram iguais para os dois nebulizadores.

Tabela 4: Condições operacionais empregadas para o teste de adição do oxigênio em ICP OES utilizando micronebulizador PFA-100.

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>
Ar nebulização	0,40 L min <sup>-1</sup>
Tempo de integração	5 a 10 s
Aquisição de dados	Área de Pico
Correção espectral	Dois pontos

O efeito da adição de oxigênio no gás do plasma (Figura 15), gás de nebulização (Figura 16), gás auxiliar (Figura 17) e *sheath gas* (Figura 18) foi avaliado através de gráficos da SBR em função de suas vazões.

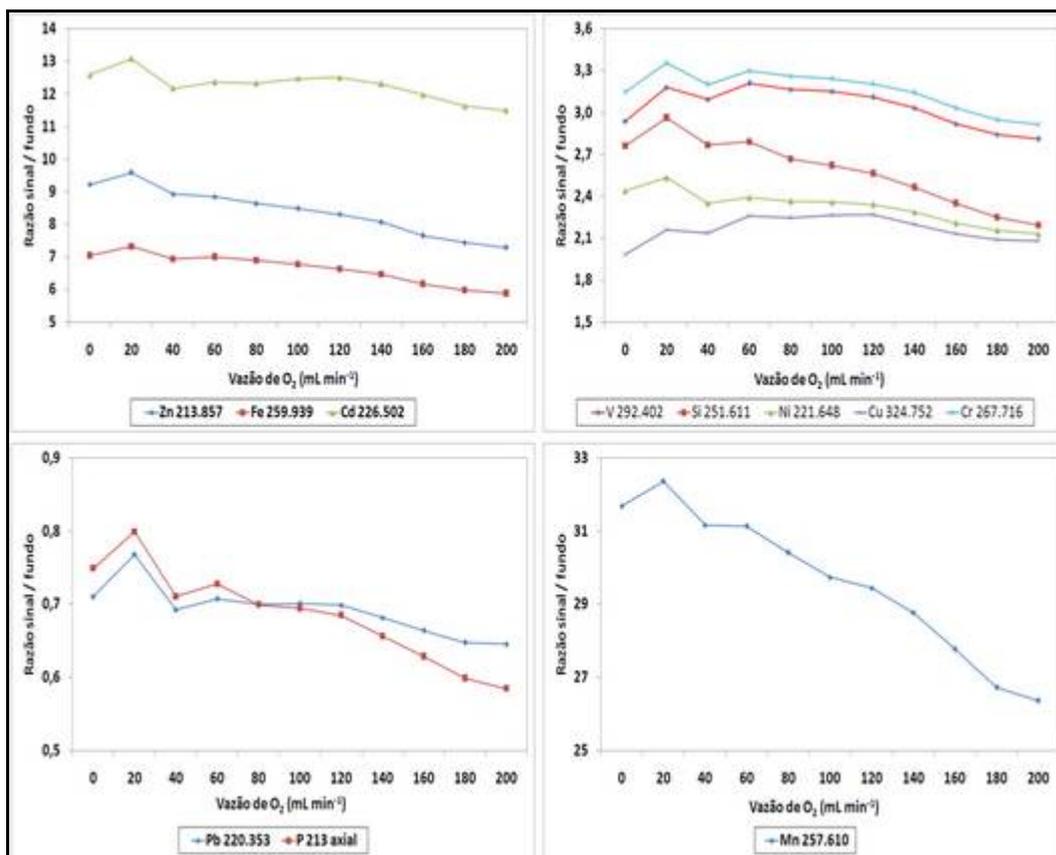


Figura 15: Influência da vazão do  $O_2$  sobre a SBR no fluxo de  $Ar$  principal.

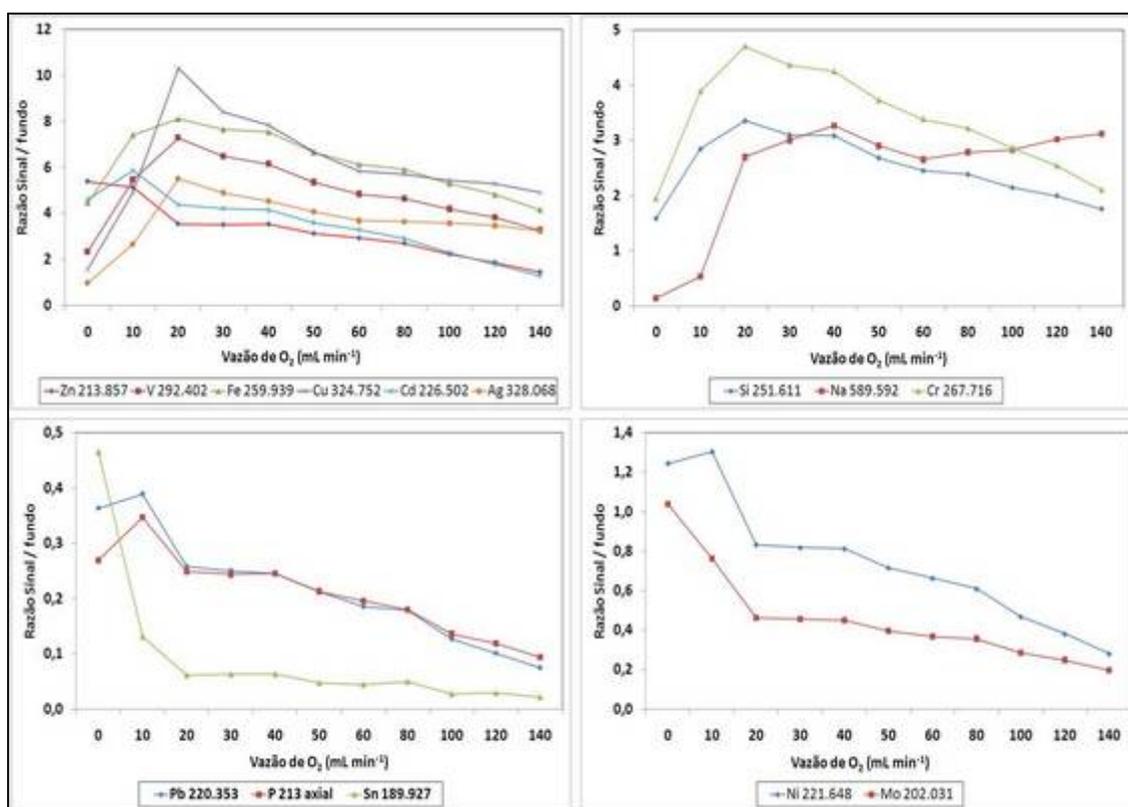


Figura 16: Influência da vazão do  $O_2$  sobre a SBR no fluxo de  $Ar$  de nebulização.

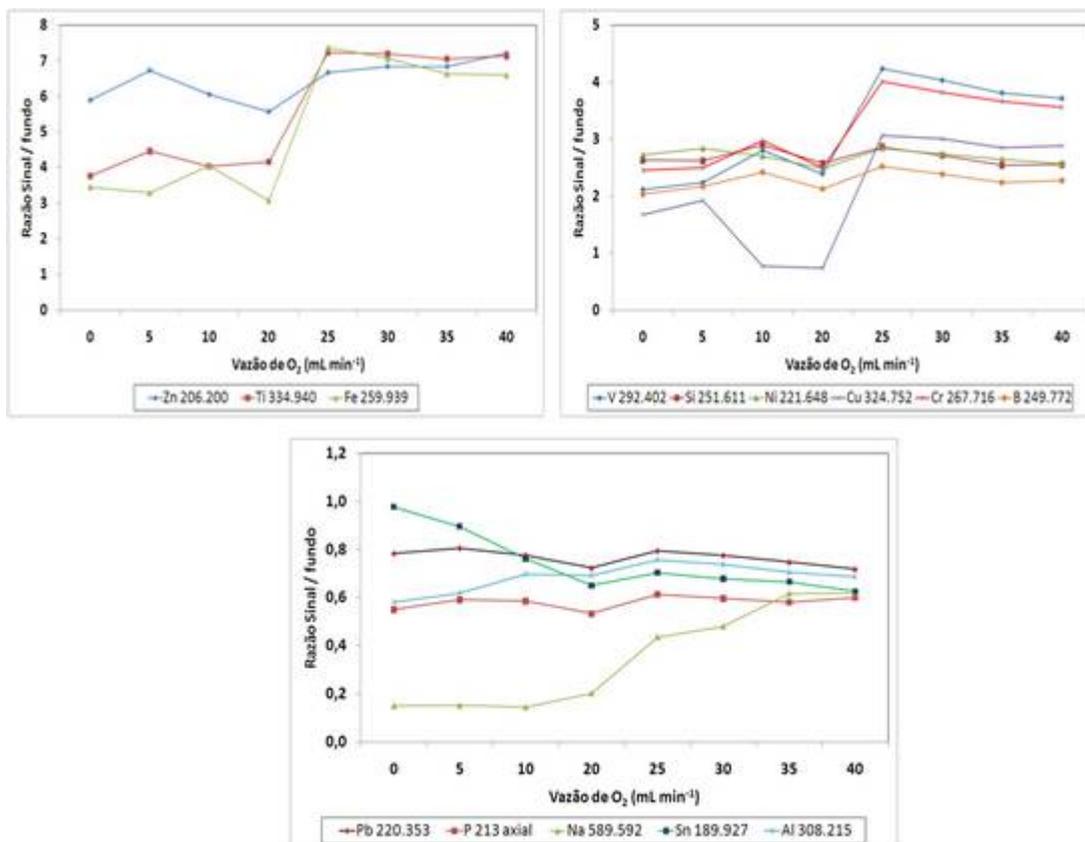


Figura 17: Influência da vazão do  $O_2$  sobre a SBR no fluxo de Ar auxiliar.

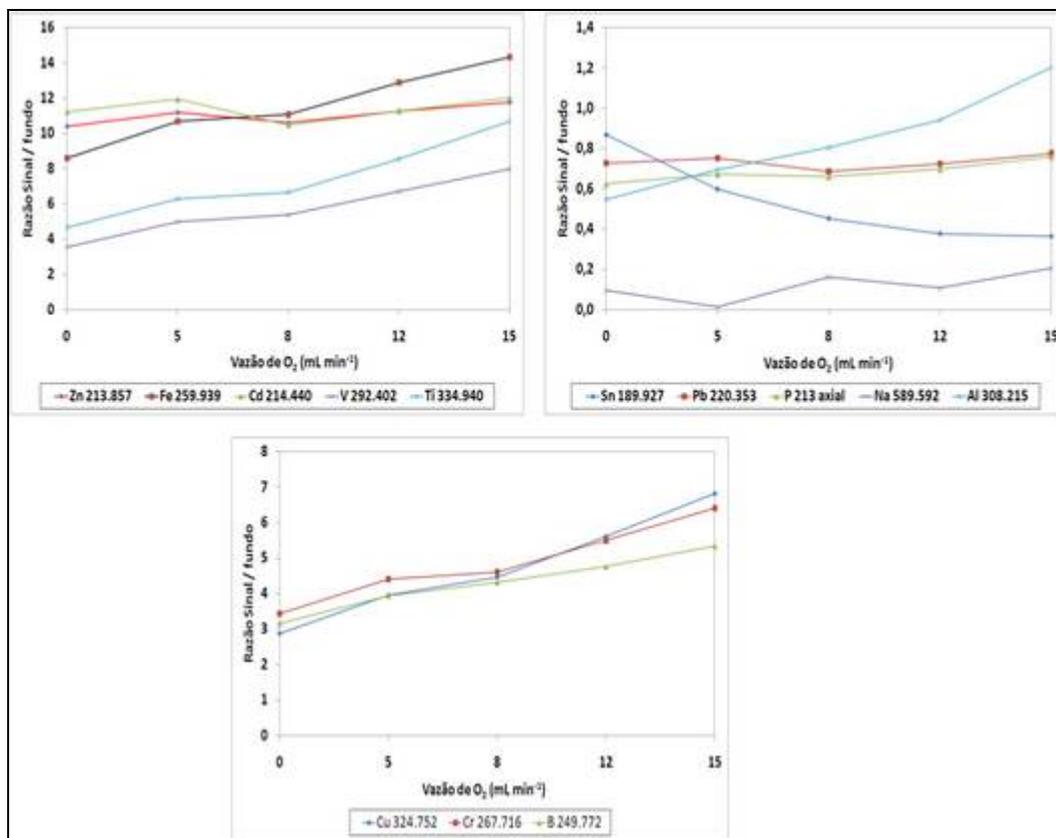


Figura 18: Influência da vazão do  $O_2$  sobre a SBR no fluxo de *sheath gas*

Pode-se observar através das Figuras supracitadas que o comportamento dos analitos mudou em função do ponto de introdução do oxigênio. Quando o O<sub>2</sub> é introduzido no fluxo principal de argônio no plasma, o SBR apresentou uma leve e constante redução em função do aumento da vazão, enquanto a adição no fluxo de nebulização apresentou um perfil onde se obteve um máximo de SBR em vazões próximas a 20 mL min<sup>-1</sup>. Quando se adicionou o mesmo no fluxo auxiliar, em mistura com o argônio, observou-se certa instabilidade na base do plasma em vazões inferiores a 15 mL min<sup>-1</sup> seguindo-se a estabilização do mesmo a partir dessa vazão, porém, ao atingirmos vazões superiores a 40 mL min<sup>-1</sup>, o plasma entrou em colapso e se extinguiu. O perfil obtido para os elementos para este ponto de adição de oxigênio não apresentou ganhos significativos em relação à SBR. Quando o oxigênio foi adicionado ao fluxo de gás envoltório, *sheath gas*, o plasma apresentou grande instabilidade e vazões superiores a 15 mL min<sup>-1</sup> não foram possíveis de ser atingidas, pois o plasma entrou em colapso e se extinguiu. De modo geral, o ponto de adição de oxigênio que apresentou um melhor desempenho em relação à estabilidade do plasma e à elevação da razão sinal ruído, foi a adição no fluxo de nebulização. Nesse estudo preliminar já se observou um comportamento diferenciado para determinados analitos, como por exemplo, o fósforo que foi prejudicado com o aumento da vazão de oxigênio enquanto outros elementos, como cobre e cromo, apresentam uma elevação significativa com a melhoria deste até 20 mL min<sup>-1</sup> e acima deste valor ocorre diminuição da intensidade, como pode ser observado nas Figuras 16.

A medida de carbono na linha 193 nm foi feita para comprovação da destruição da matéria orgânica provocada pela adição do oxigênio. Como pode ser visto na Figura 19, ocorreu uma redução significativa da emissão do carbono com a adição de oxigênio no fluxo de nebulização, ocasionada pela combinação desses dois elementos, resultando em CO e CO<sub>2</sub>. Esse efeito também pôde ser comprovado visualmente pela redução da emissão verde característica da espécie C<sub>2</sub><sup>+</sup> no plasma.

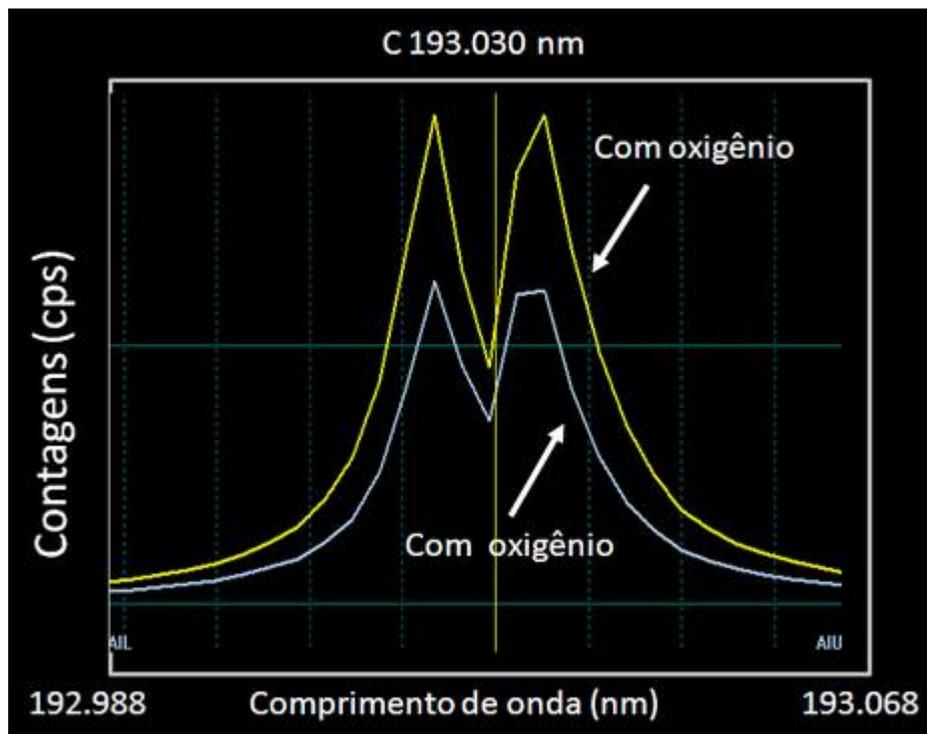


Figura 19: Espectro de emissão do carbono em 193 nm medido por ICP OES sem e com adição  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de oxigênio ao gás de nebulização

O efeito da adição de oxigênio no comportamento dos elementos foi avaliado através da medida das SBR dos mesmos, com os dois micronebulizadores estudados. Os resultados obtidos nesse estudo estão dispostos nas Figuras 20 e 21. Como pode ser visto, a maioria dos elementos apresentou uma melhoria da SBR, enquanto que para outros, os valores de SBR foram prejudicados com a presença de oxigênio. Elementos como Cu, Ti, V, Ag e Ba mostraram ganho significativo em relação à sensibilidade com o aumento da vazão de oxigênio, porém, P, Pb, Ni, Mo e Cd tiveram redução na SBR, provavelmente devido à incidência de bandas de emissão moleculares de carbono nas linhas desses analitos.

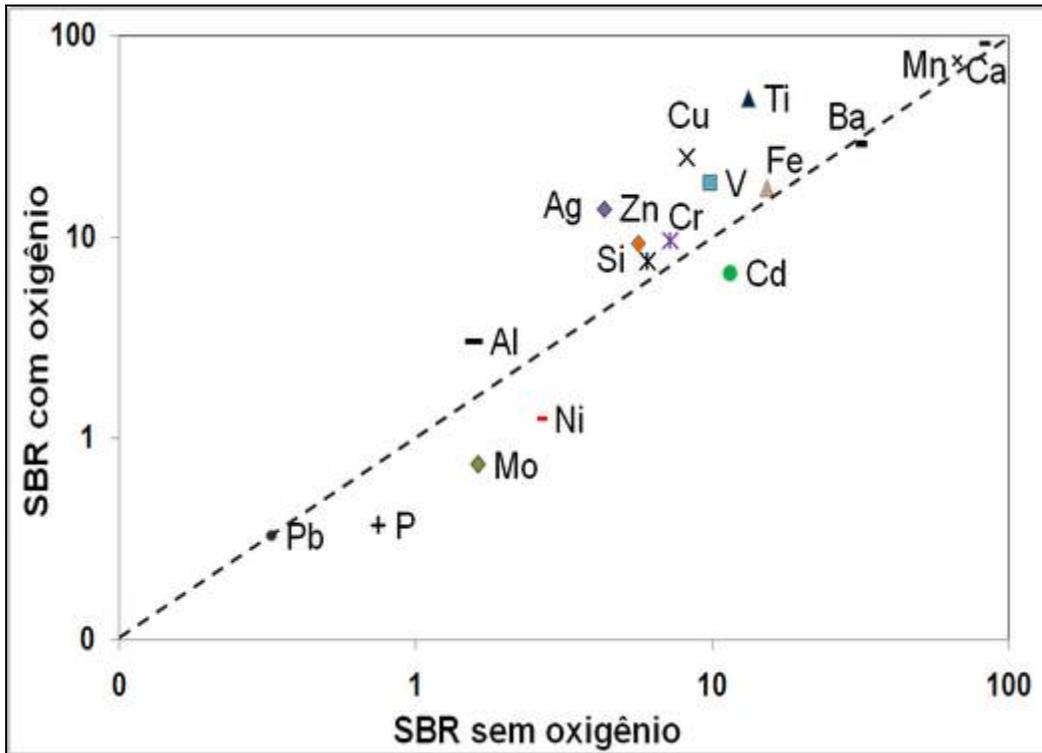


Figura 20: Influência do oxigênio sobre a SBR com o micronebulizador PFA-100

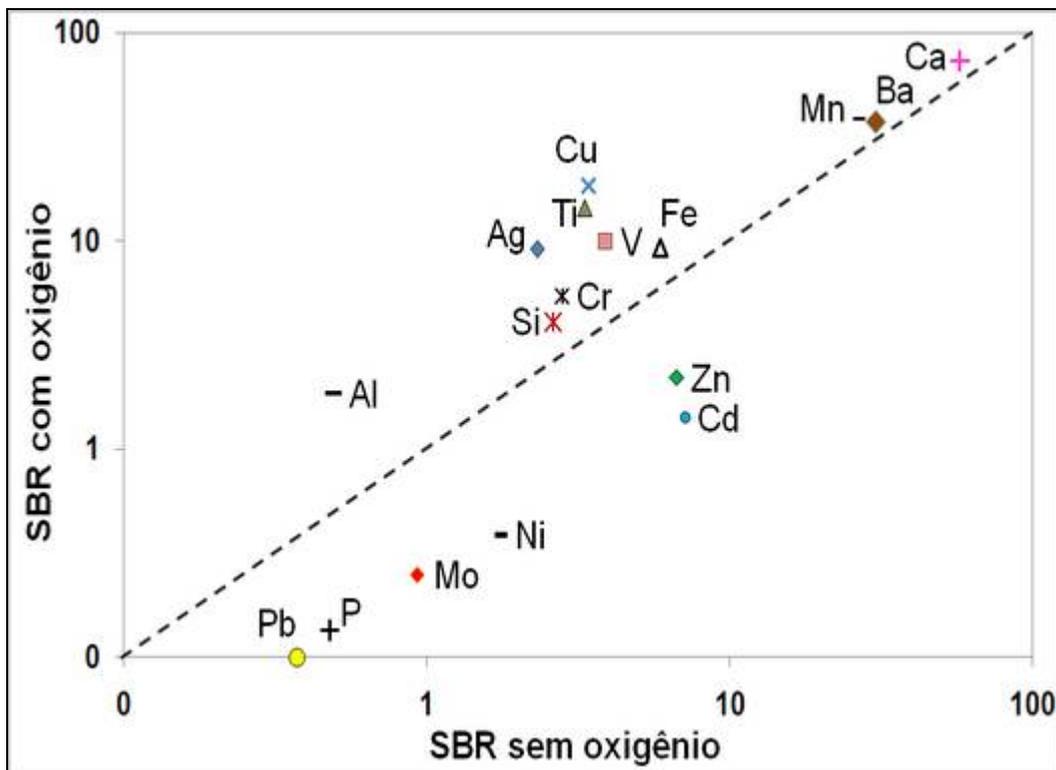


Figura 21: Influência do oxigênio sobre a SBR com o micronebulizador Miramist

Uma explicação para as diferenças observadas no comportamento dos analitos em relação à adição de oxigênio no gás nebulizador é proposta através da avaliação do SBR dos mesmos em função do comprimento de onda de emissão, mostrado na Figura 22. Observa-se nessa Figura, que o efeito da adição de O<sub>2</sub> foi similar para os dois nebulizadores estudados.

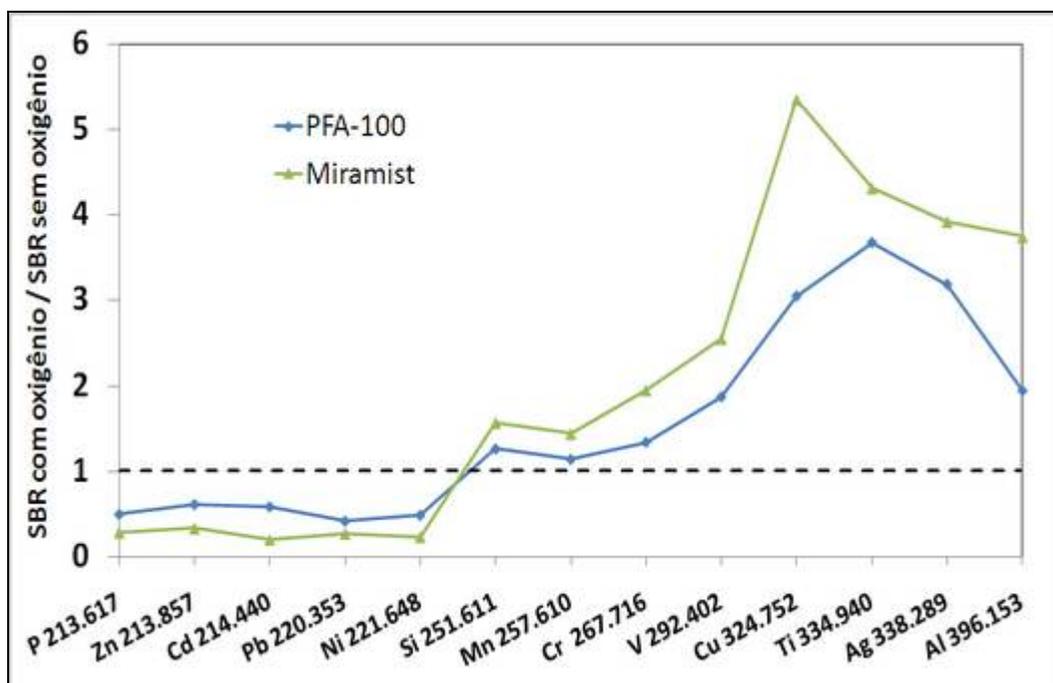


Figura 22: Razão SBR com O<sub>2</sub> / SBR sem O<sub>2</sub> medida por ICP OES com micronebulizador PFA-100 e Miramist.

Pode-se observar também que os analitos que sofreram redução do SBR possuem linhas de emissão com comprimentos de onda entre 213 nm e 221 nm aproximadamente, o que reforça a hipótese de interferências ocasionadas por bandas de emissão molecular nessa região do espectro eletromagnético. Os espectros das vizinhanças das linhas de emissão desses elementos, apresentados no anexo V, mostram que a adição de oxigênio aumenta a estruturação da emissão de fundo nessa região. Esse acréscimo leva a um aumento no desvio padrão nas contagens obtidas para o branco, depreciando assim, o limite de detecção (LOD) para os elementos citados. Na Figura 23 é mostrado o espectro na região de emissão do Cd, onde esse efeito pode ser observado.

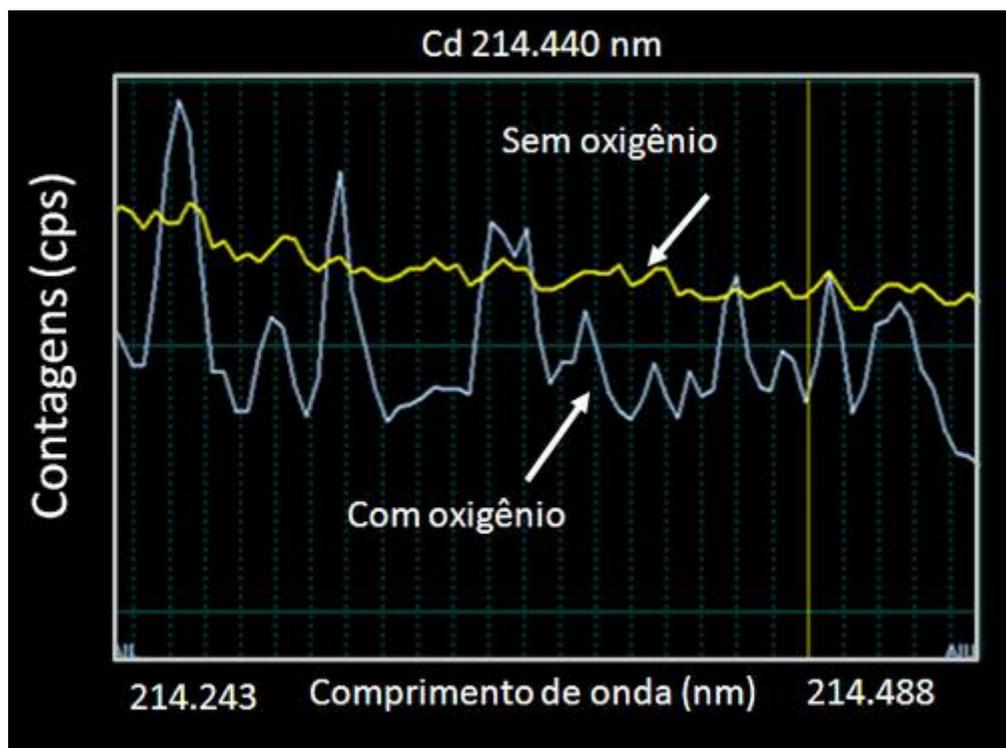


Figura 23: Espectro de emissão na região da linha do Cd em 214,440 nm medido por ICP OES utilizando o micronebulizador PFA-100.

Já a maioria dos elementos, como Al, Ag, Ba, Ca, Cr, Cu, Mn, Mg, Ti, Si, que emitem em comprimentos de onda acima de 230 nm aproximadamente, apresentou um ganho de sensibilidade com o aumento da vazão de oxigênio, provavelmente devido ao aumento da energia do plasma. Cai e colaboradores (Cai, *et al.*, 1997), adicionar essa referencia em um estudo sobre o comportamento do plasma em misturas com outros gases, concluiu que a adição de oxigênio ao plasma de argônio eleva a temperatura e propicia maior estabilidade ao mesmo, sendo esta mistura favorável à análise de amostras com alto conteúdo de material orgânico. A Figura 24 mostra o espectro de emissão de fundo na região de emissão do vanádio, onde se pode observar a redução significativa da intensidade e da estruturação da radiação de fundo com a adição de oxigênio, o que propiciou uma elevação do SBR e, conseqüentemente, redução dos LODs. Os espectros do fundo nas regiões de comprimentos de onda de emissão dos outros analitos estão também no anexo V.

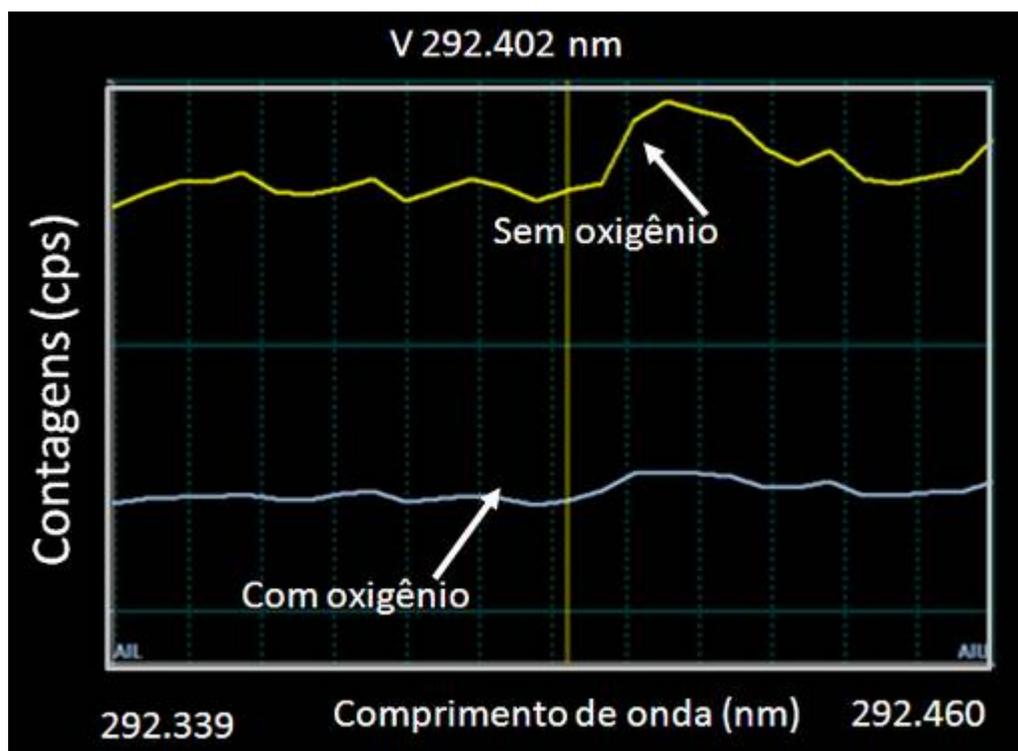


Figura 24: Espectro de emissão do vanádio 292,402 nm medido por ICP OES

#### 4.1.2.

##### Otimização das condições do plasma

Tendo avaliado a influência do gás oxigênio sobre o comportamento de diversos analitos, foi realizado um planejamento experimental para otimização das condições operacionais do plasma, para os dois micronebulizadores em estudo. Para tal, foi utilizado o *software* Statistica 7.0, utilizando gráficos de pareto e o método da superfície de resposta para determinar a região de ótimo desempenho em relação à razão sinal/ruído em um nível de confiança de 95%.

Para avaliar a contribuição dos fatores principais e os possíveis efeitos de interação sobre o SBR, foi realizado um planejamento fatorial fracionado  $2^4$  com 16 experimentos. A mesma matriz de experimentos foi utilizada para ambos os micronebulizadores e os valores das condições operacionais empregados para este estudo encontram-se dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Condições Operacionais do Planejamento Fracionário para otimização das variáveis por ICP OES

Fatores Principais	Níveis	
	-	+
Potência (W)	1400	1500
Vazão de Ar de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,3	0,5
<i>Sheath Gas</i> (L min <sup>-1</sup> )	0,1	0,2
Vazão de oxigênio (mL min <sup>-1</sup> )	70	80

Para realização deste planejamento e dos subsequentes, foram analisadas soluções de calibração preparadas com o padrão multielementar Conostan S21 diluído em xileno. O padrão e o solvente foram pesados em balança analítica Dizer qual balança com precisão de 0,1 mg para concentração final aproximada de 2 mg kg<sup>-1</sup> de cada elemento contido no padrão. Para otimização das vazões de Ar e de O<sub>2</sub> de nebulização, foi realizado um planejamento experimental de máxima resolução com experimentos em duplicata e triplicata no ponto central. Os limites escolhidos para o Miramist foram: 0,30; 0,40 e 0,50 L min<sup>-1</sup> (Ar) e 0,0; 0,010 e 0,020 L min<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>). Para o micronebulizador PFA-100 foram: 0,35; 0,40 e 0,45 L min<sup>-1</sup> (Ar) e 0,010; 0,0175 e 0,025 L min<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>).

As vazões de Ar e de O<sub>2</sub> de nebulização foram consideradas relevantes, enquanto a vazão de Ar no *sheath gas* foi considerada prejudicial para a resposta de todos os analitos estudados, devido à depreciação da SBR. O *sheath gas*, também conhecido como gás de envoltório, eleva a velocidade axial da névoa dentro do tubo injetor, minimizando assim, possíveis depósitos de óleo na ponta o injetor e, conseqüentemente, o risco de entupimento. Por essa característica, o *sheath gas* é prejudicial à sensibilidade analítica por reduzir o tempo de residência dos analitos no plasma.

A superfície de resposta obtida através da análise multivariada de alta resolução mostrou que os elementos Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Ti e V obtiveram um ganho significativo em relação à SBR, e as maiores relações foram encontradas para o micronebulizador PFA-100. As Figuras 25 e 26 mostram as superfícies de resposta do elemento vanádio com os micronebulizadores PFA-100 e Miramist, respectivamente.

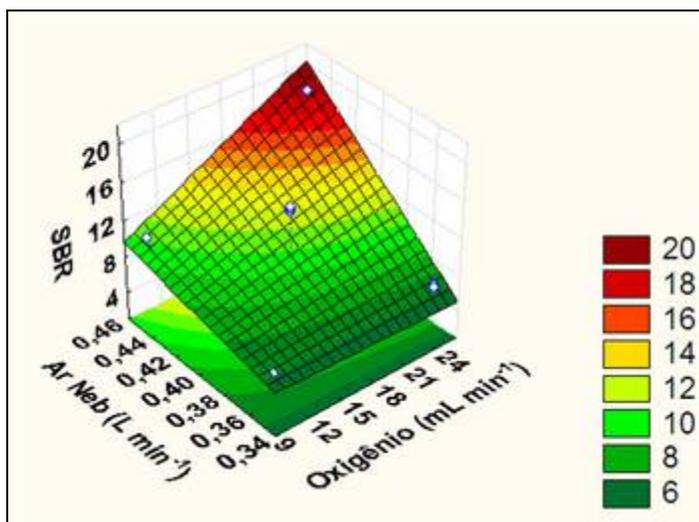


Figura 25: Superfície de Resposta do V para o micronebulizador PFA-100

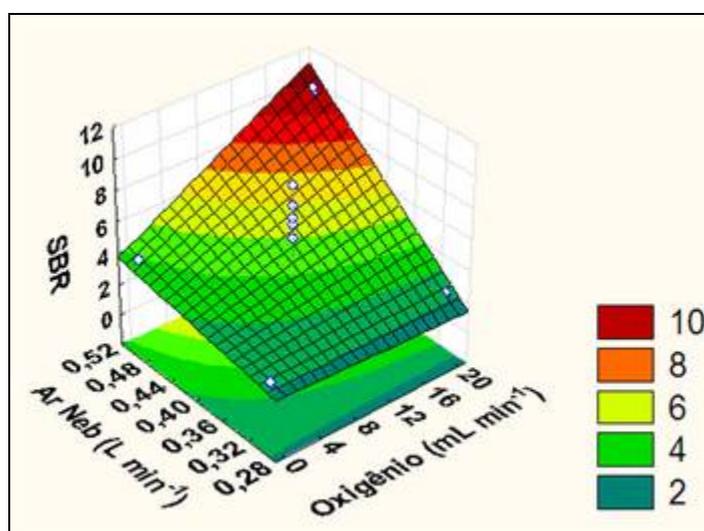


Figura 26: Superfície de Resposta do V para o micronebulizador Miramist

As superfícies de resposta dos demais elementos se encontram nos anexos II e IV, e, a partir dessas superfícies, foi possível determinar a região de melhor desempenho na faixa estudada para os analitos.

#### 4.1.3.

#### Avaliação do desempenho dos dois micronebulizadores e validação das metodologias desenvolvidas

Definidas as condições analíticas de compromisso para a análise que foram:  $0,4 \text{ L min}^{-1}$  para argônio de nebulização e  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de oxigênio, o método para determinação multielementar em amostras orgânicas por ICP OES foi avaliado em relação ao desempenho dos dois micronebulizadores em estudo.

O desempenho dos nebulizadores foi avaliado através das medidas da SBR e dos limites de detecção (LOD) obtidos para os analitos. O LOD foi calculado como segue:

$$\text{LOD} = (3 \times \sigma) / s$$

Onde:

$\sigma$  = desvio padrão do branco (n = 10)

s = Inclinação da curva de calibração

Os dados inerentes à calibração, bem como os LODs instrumentais, estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Dados da curva de calibração externa: sensibilidade (S), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e LOD.

Elemento	PFA-100			Miramist		
	S (cps mg <sup>-1</sup> kg)	R <sup>2</sup>	LOD instr. (ng g <sup>-1</sup> )	S (cps mg <sup>-1</sup> kg)	R <sup>2</sup>	LOD instr. (ng g <sup>-1</sup> )
<b>Ag</b>	36410	0,9971	2	30040	0,9967	1
<b>Al</b>	2157	0,9999	7	1759	0,9999	10
<b>B</b>	18930	0,9997	2	19310	0,9987	2
<b>Ba</b>	59890	0,9999	1	103300	0,9999	2
<b>Ca</b>	328000	0,9999	7	292700	0,9999	6
<b>Cd</b>	8345	0,9998	2	8748	0,9999	2
<b>Cr</b>	11000	0,9999	3	7538	0,9999	4
<b>Cu</b>	41200	0,9999	1	38680	0,9999	1
<b>Fe</b>	15330	0,9999	2	10790	0,9998	2
<b>Mg</b>	39310	0,9999	0,3	29010	0,9999	3
<b>Mn</b>	66480	0,9999	0,4	45520	0,9999	2
<b>Mo</b>	1886	0,9999	19	1354	0,9999	33
<b>Ni</b>	2150	0,9999	18	1295	0,9999	19
<b>P</b>	527	0,9999	56	347	0,9998	104
<b>Pb</b>	475	0,9999	65	298,5	0,9998	162
<b>Si</b>	3229	0,9999	8	2411	0,9998	9
<b>Ti</b>	69100	0,9999	0,4	53550	0,9998	0,4
<b>V</b>	52410	0,9999	1	11420	0,9998	2
<b>Zn</b>	11070	0,9999	4	7078	0,9997	4

Nas Figuras 27 e 28 são feitas as comparações entre as razões SBR e os LOD, respectivamente, obtidos para os dois micronebulizadores em estudo.

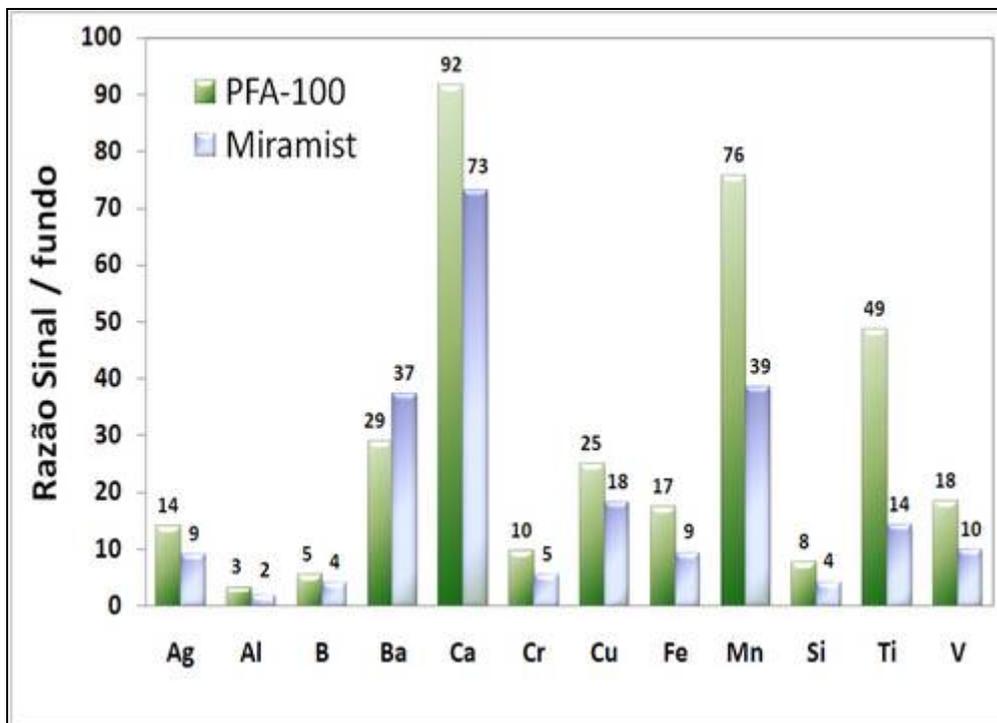


Figura 27: Comparativo das SBR para os micronebulizadores PFA-100<sup>TM</sup> e Miramist<sup>TM</sup> medidas por ICP OES

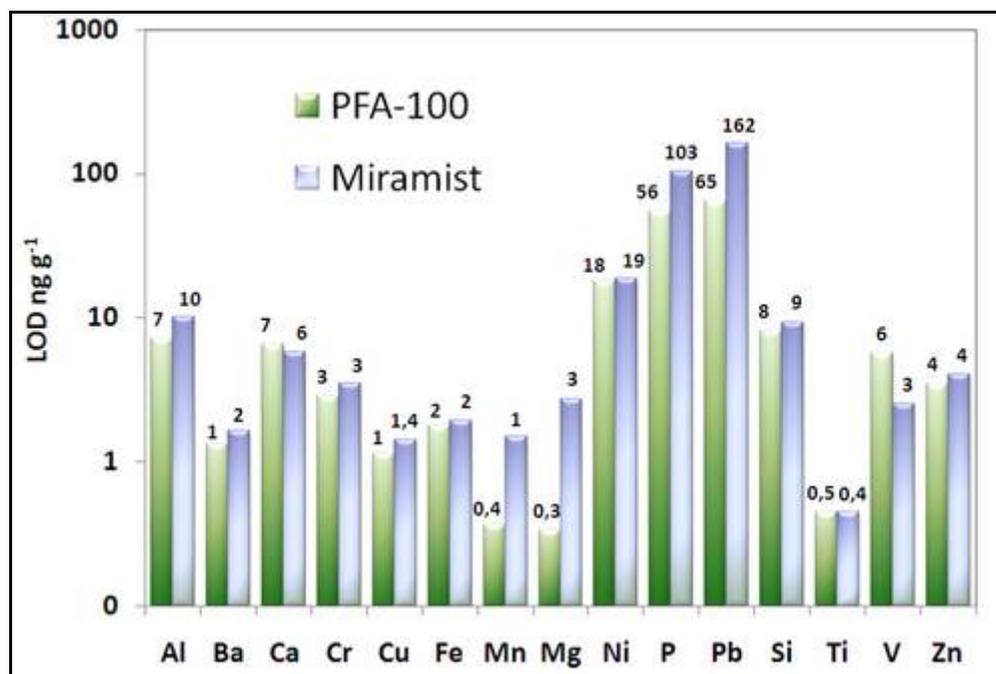


Figura 28: Comparativo dos LOD's ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para os micronebulizadores PFA-100<sup>TM</sup> e Miramist<sup>TM</sup> medida por ICP OES

Como pode ser observado pelas Figuras acima, os dois micronebulizadores apresentaram desempenhos semelhantes em relação ao LOD, o que demonstra a similaridade em relação ao desempenho analítico entre os dois micronebulizadores. A exatidão do método foi avaliada através da análise de dois materiais de referência certificados (MRC), NIST 1085b (óleo lubrificante) e NIST 1634c (óleo combustível residual), e os resultados obtidos para os dois micronebulizadores em estudo estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Concentrações, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidas na análise dos MRCs por ICP OES com os micronebulizadores PFA-100 e Miramist.

<b>NIST 1085b</b>					
<b>Elemento</b>	<b>Valor certificado</b>	<b>PFA-100</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Miramist</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Ag</b>	304,6 ± 8,9	289 ± 14 (95)	3,1	295 ± 3 (97)	0,7
<b>Al</b>	300,4 ± 9,3	302 ± 8 (100)	1,7	294 ± 2 (98)	0,5
<b>Ba</b>	314 <sup>a</sup>	295 ± 2 (94)	0,5	286 ± 4 (91)	1,0
<b>Ca</b>	298 <sup>a</sup>	293 ± 5 (98)	1,0	285 ± 7 (96)	1,5
<b>Cr</b>	302,9 ± 3,9	302 ± 6 (99)	1,2	296 ± 2 (98)	0,4
<b>Cu</b>	295,6 ± 8,5	291 ± 7 (98)	1,5	282 ± 7 (97)	1,5
<b>Fe</b>	301,2 ± 5,0	296 ± 6 (98)	1,3	293 ± 2 (97)	0,5
<b>Mg</b>	297,3 ± 4,1	294 ± 6 (99)	1,2	290 ± 7 (97)	1,4
<b>Mn</b>	289 <sup>a</sup>	292 ± 5 (100)	1,0	290 ± 10 (100)	2,2
<b>Ni</b>	295,9 ± 7,4	290 ± 6 (98)	1,2	279 ± 4 (94)	0,8
<b>P</b>	299,9 ± 7,2	306 ± 12(102)	2,5	309 ± 3 (103)	0,6
<b>Pb</b>	297,7 ± 6,8	277 ± 14 (93)	3,2	267 ± 11 (90)	2,7
<b>Si</b>	300,2 ± 5,0	298 ± 9 (99)	1,8	292 ± 2 (97)	0,5
<b>Ti</b>	301,1 ± 2,9	291 ± 4 (97)	0,9	286 ± 5 (95)	1,1
<b>V</b>	297,8 ± 4,6	299 ± 10 (100)	2,0	295 ± 6 (99)	1,3
<b>Zn</b>	296,8 ± 6,8	294 ± 4 (99)	0,9	293 ± 4 (99)	0,8
<b>NIST 1634c</b>					
<b>Ni</b>	17,54 ± 0,21	16,8 ± 0,7 (96)	2,7	11,2 ± 0,1 (64)	0,8
<b>V</b>	28,19 ± 0,40	29,4 ± 0,4 (104)	0,9	27,1 ± 0,9 (96)	2,0

Resultado expresso como a média de triplicata ± intervalo de confiança para 95% (n=3)  
Os valores entre parênteses correspondem às recuperações dos valores certificados, em %.

<sup>a</sup> Valor de referência

Como pode ser avaliado pela Tabela 7, as concentrações obtidas pelo método proposto foram concordantes com os valores certificados dos materiais de referência, pois os intervalos de confiança se sobrepõem e as recuperações dos valores certificados ficaram entre 90% e 105% para a maioria dos elementos, exceto para Ni com o Miramist. Embora os valores encontrados tenham resultado em ótimos valores de recuperação para quase todos os elementos determinados, não diferindo em mais do que 10%, os desvios encontrados foram muito baixos, abaixo de 3% para a maioria dos elementos e, portanto, alguns resultados não ficaram concordantes com os valores certificados, quando comparados através do teste t. A Tabela com os resultados do teste de hipótese empregado, se encontra disposto no anexo IX.

De maneira geral, o micronebulizador PFA-100 apresentou um desempenho similar ao Miramist, porém, as médias obtidas para o MRC NIST 1634c foram discordantes no nível de confiança de 95%. A diferença percentual nas médias entre os dois micronebulizadores foi de 7,8% e 33,6% para o vanádio e o níquel, respectivamente. Essa diferença pode ser devida ao menor fator de diluição empregado para esse MRC e às diferenças físico-químicas entre esses dois MRCs. Para a análise do NIST 1085b, o fator de diluição foi de aproximadamente 1:120, enquanto para o NIST 1634c, esse fator foi de 1:40, aproximadamente. Essa menor diluição foi empregada por causa das menores concentrações dos analitos nesta amostra e pode ter potencializado o efeito de interferência de transporte que não puderam ser corrigidas. Outro fator que pode ter sido determinante para o pior desempenho analítico obtido na análise do MRC NIST 1634c é a própria complexidade e heterogeneidade da amostra.

Para avaliar a estabilidade das soluções de calibração, foram preparadas três soluções a partir da diluição do óleo CONOSTAN S21 em xileno, nas concentrações de 1; 3 e 5 mg kg<sup>-1</sup> e determinadas contra soluções de calibração recém preparadas, para eliminar a influência de possíveis flutuações na sensibilidade do equipamento durante o período de avaliação. A Figura 29 mostra os resultados obtidos para o teste de estabilidade que compreendeu um período de cinco dias.

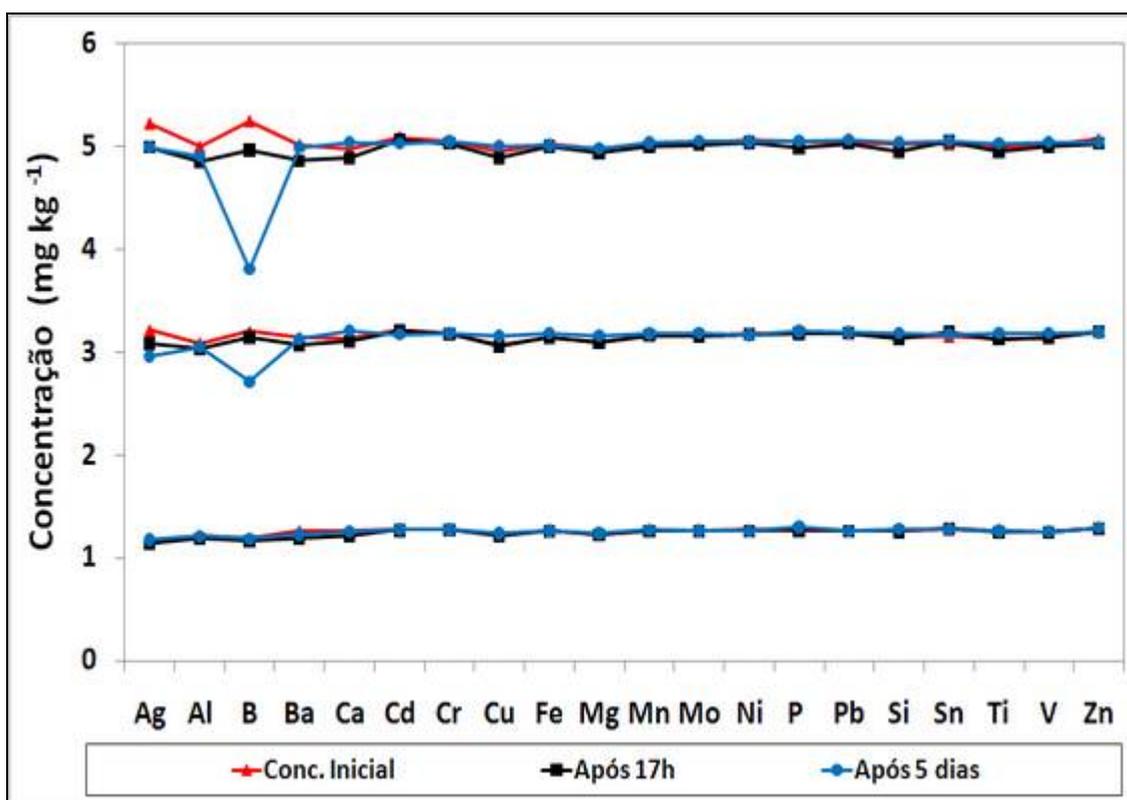


Figura 29: Teste de estabilidade da solução multielementar orgânica em xileno por ICP OES utilizando micronebulizador PFA-100.

Como se pode observar na Figura 29, as soluções de calibração apresentaram boa estabilidade, com exceção apenas para o elemento boro que apresentou redução em sua concentração para as soluções de 3 mg kg<sup>-1</sup> e 5 mg kg<sup>-1</sup>, possivelmente devido a reações de adsorção ocorridas na parede interna do recipiente de estoque das soluções em função do tempo. Neste trabalho, as soluções de calibração, bem como as amostras, foram preparadas momentos antes da medição não sendo, dessa forma, estocadas para posterior análise.

#### 4.1.4. Aplicação Analítica

O método proposto foi empregado para análise elementar em amostras de óleo lubrificante novo e usado, para avaliar possíveis desgastes mecânicos dos motores, e em amostras de biodiesel de diferentes matérias primas para investigação da viabilidade do método também para outro tipo de amostras orgânicas, assim como verificar a possível presença de elementos tóxicos em biodiesel, que não são previstos na atual legislação.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos na análise de óleo lubrificante da bomba de vácuo do ICP-MS (Taipa 30) e de óleo lubrificante automotivo

utilizando o micronebulizador Miramist. É importante ressaltar que os óleos novos e usados não eram do mesmo lote, uma vez que foram amostrados na mesma época, podendo ter diferenças nas concentrações originais. Nesse caso, o objetivo foi fazer uma estimativa do possível desgaste dos motores.

Tabela 8: Concentrações elementares, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , determinadas em diferentes óleos lubrificantes por ICP OES utilizando micronebulizador Miramist.

Elemento	Óleo lubrificante da bomba de vácuo		Óleo lubrificante automotivo	
	Novo	Usado	Novo	Usado
B	$1,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,3$
Ca	$< 0,1$	$< 0,1$	$571 \pm 8$	$525 \pm 8$
Cu	$< 0,03$	$0,17 \pm 0,01$	$< 0,5$	$< 0,4$
Fe	$< 0,04$	$4,1 \pm 0,2$	$< 0,7$	$26,8 \pm 1,2$
Mg	$< 0,007$	$< 0,007$	$897,5 \pm 0,2$	$835,0 \pm 0,2$
P	$< 1,0$	$< 1,0$	$2044 \pm 9$	$1925 \pm 8$
Zn	$< 0,08$	$0,25 \pm 0,02$	$1802 \pm 3$	$1713 \pm 3$

\*Resultados expressos como a média  $\pm$  desvio-padrão ( $n=3$ ).

As concentrações de Al, Ba, Cd, Cr, Ni, Ti e V foram  $< \text{LOD}$  para todas as amostras.

Como se pode observar na Tabela 8, alguns elementos como Cu, Fe, Zn, apresentaram um aumento na concentração do óleo da bomba de vácuo usado em relação às amostras de óleo novo. Esse fato pode ser considerado como um indício de desgaste nos componentes mecânicos dos equipamentos onde esses lubrificantes foram aplicados. Segundo Aucélio (Aucelio, Souza *et al.*, 2007), um aumento abrupto na concentração de alguns elementos chave como, por exemplo, Ni, Cr e Fe no óleo lubrificante pode indicar a extensão do desgaste sofrido por uma máquina. Em contrapartida, outros elementos como Ca, Mg, P e Zn, apresentaram redução de suas respectivas concentrações no óleo lubrificante automotivo usado em relação ao novo. Esse fato pode ser um indício da formação de depósitos desses elementos nos componentes do motor, provavelmente na forma de fosfatos e compostos refratários. Essas informações podem ser utilizadas como uma ferramenta para tomada de decisão em relação a manutenções preventivas em equipamentos, o que reduziria os custos da manutenção dos equipamentos em questão.

Na Tabela 9 são mostrados os resultados obtidos na análise de diferentes amostras de biodiesel, empregando o método proposto. Embora o método tenha sido desenvolvido para amostras de óleo lubrificante e óleo combustível, espera-se que possa ser empregado também na análise de amostras de biodiesel, que

são amostras mais simples do que as amostras de óleo. Muitos elementos tiveram as concentrações medidas abaixo do limite de detecção da técnica, o que já era esperado por se tratar de uma amostra conhecida como “limpa”.

Tabela 9: Resultados obtidos na análise de biodiesel de diferentes matérias primas por ICP OES. Resultados em mg kg<sup>-1</sup>.

Elemento	Algodão	Fritura	Girassol	Palma	Pequi	Soja	Sebo	Mamona
<b>Ag</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,11 ± 0,04
<b>B</b>	<0,02	0,07±0,01	0,20 ± 0,01	0,33 ± 0,03	<0,02	<0,02	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,01
<b>Ba</b>	<0,01	<0,01	0,62 ± 0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Ca</b>	<0,07	<0,07	75 ± 1	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
<b>Cr</b>	0,58±0,02	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
<b>Cu</b>	<0,01	0,04±0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Fe</b>	3,2±0,2	0,22 ± 0,01	0,10±0,01	<0,02	<0,02	0,13 ± 0,01	<0,02	0,11 ± 0,02
<b>Mg</b>	<0,003	<0,003	5,4 ± 0,3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
<b>Mn</b>	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,14±0,04	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
<b>P</b>	<0,6	<0,6	23 ± 2	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
<b>Si</b>	10,3 ± 0,4	<0,1	7,1 ± 0,4	3,5 ± 0,2	5,98 ± 0,1	5,8 ± 0,2	0,70 ± 0,05	<0,1
<b>Ti</b>	<0,004	<0,004	0,04 ± 0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
<b>Zn</b>	0,06±0,02	<0,04	0,38 ± 0,03	<0,04	<0,04	<0,04	0,050±0,006	0,08 ± 0,06

\* Concentrações de Al, Cd, Ni, Pb e V foram menores do que o LOD em todas as amostras.

\*\* Resultados expressos como a média ± desvio padrão para n=3.

Pode-se perceber que a composição elementar das amostras analisadas é diferente entre as diferentes matérias primas das quais as amostras foram produzidas. Como se pode avaliar através da Tabela 9 supracitada há presença de elementos que não são contemplados pela legislação brasileira mesmo que em baixas concentrações, o que justifica um estudo mais aprofundado do impacto do uso desse biocombustível sobre o meio ambiente, devido ao seu crescente uso na matriz energética brasileira.

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

### **4.2.1 Otimização das condições operacionais do plasma**

Similarmente a ICP OES, as condições operacionais do ICP-MS devem ser otimizadas para se obter o máximo de desempenho em relação a sensibilidade e minimização de interferências. Por recomendação da técnica, o limite tolerável e permitido dos teores de óxidos e bivalentes é de 3%. Para otimizar as condições operacionais buscando atender esse limite aceitável, foi realizado um planejamento composto central com réplica no ponto central. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e em duplicata. A Tabela 10 apresenta a matriz experimental, bem como os resultados obtidos.

Tabela 10: Matriz do planejamento composto central

Exp	Potência (W)	Ar Neb (L min <sup>-1</sup> )	Ar Aux (L min <sup>-1</sup> )	%Ba <sup>++</sup>		%LaO <sup>+</sup>		In (cps)	
1	1250	0,3	1,0	6,6	7,0	2,8	2,8	278092	276225
2	1250	0,3	1,2	7,4	7,2	2,7	2,8	313688	308583
3	1250	0,4	1,0	4,2	4,1	2,8	2,6	413154	420051
4	1250	0,4	1,2	3,3	3,2	2,9	3,0	391091	387669
5	1350	0,3	1,0	6,2	6,0	2,6	2,8	232235	224572
6	1350	0,3	1,2	7,7	7,2	2,7	2,6	292535	294287
7	1350	0,4	1,0	5,0	5,2	2,2	2,2	531301	522501
8	1350	0,4	1,2	4,3	4,5	2,6	2,6	463462	453546
9	1215,9	0,35	1,1	5,0	5,2	2,2	2,3	469900	466260
10	1383,1	0,35	1,1	6,9	6,6	2,5	2,4	425362	434855
11	1300	0,266	1,1	4,1	4,2	2,8	2,8	161372	158071
12	1300	0,434	1,1	2,7	2,7	3,1	3,2	422710	406552
13	1300	0,35	0,93	6,4	6,3	2,4	2,5	395324	399548
14	1300	0,35	1,3	5,0	4,9	2,2	2,1	512692	504643
15c	1300	0,35	1,1	5,1	5,2	2,1	2,1	500828	500705
16c	1300	0,35	1,1	4,9	4,9	2,1	2,1	491359	500124

As condições ótimas foram definidas a partir da avaliação das respostas obtidas para o teor de óxidos, monitorado através do óxido de lantânio, o teor de íons de dupla carga, monitorado através do bário, e a intensidade do In, que é situado na região central do espectro de massas e é, portanto, representativo da sensibilidade analítica. As soluções para otimização foram preparadas através da diluição em xileno de padrões monoelementares de La, Ba e In, para uma concentração na amostra de 50 ng g<sup>-1</sup>.

Através do planejamento fatorial composto central, foram obtidas as superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32. Como se pode observar, na região estudada, o teor de óxido de lantânio apresentou uma região de mínimo, indicando a região de ótimo desempenho. Em contrapartida, o teor de Ba<sup>++</sup> apresentou uma inflexão, mostrando que a vazão ótima de argônio de nebulização para bivalentes situa-se em uma região de valores maiores do que os que foram empregados nesse estudo. E, por fim, o elemento índio apresentou um ponto de máximo, confirmando que as condições ótimas estão presentes dentro dos limites estudados.

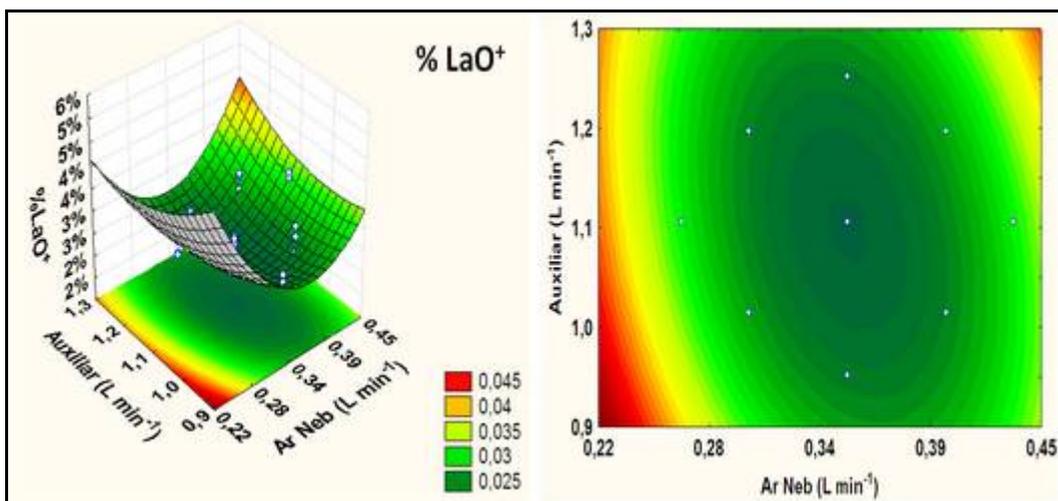


Figura 30: Superfície de resposta para óxidos

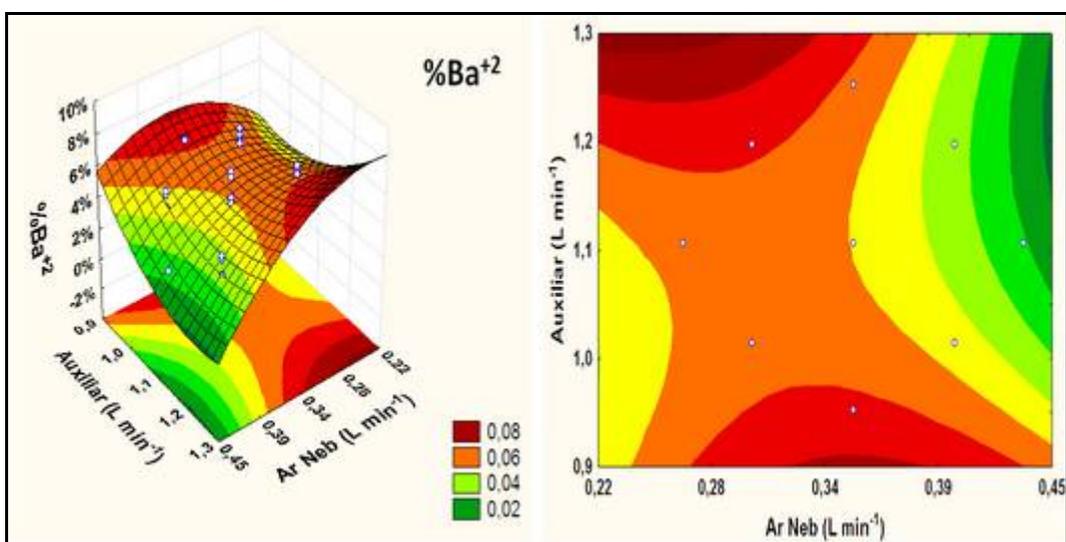


Figura 31: Superfície de resposta para bivalentes

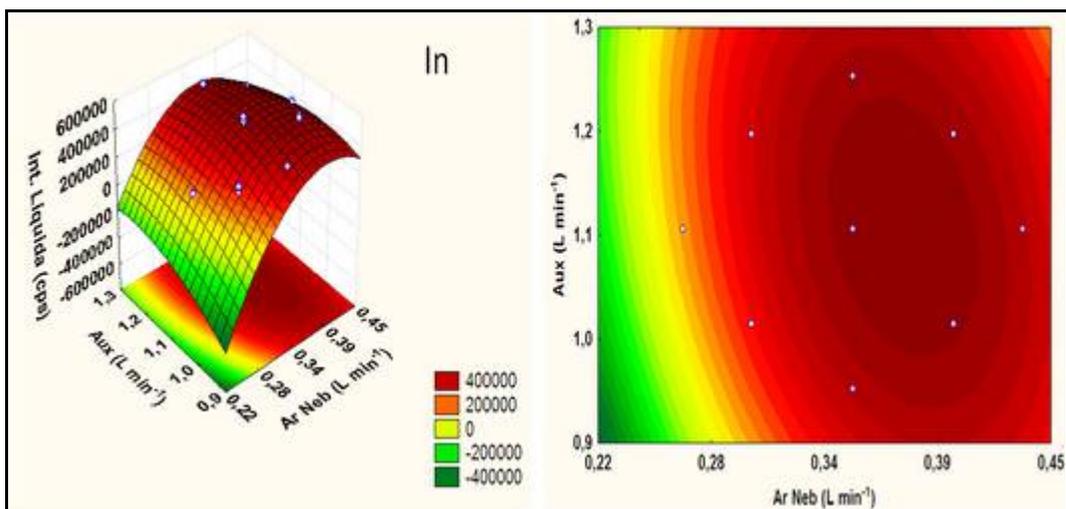


Figura 32: Superfície de resposta para o Índio

Pode-se avaliar através das superfícies de resposta, que nos valores de argônio de nebulização e auxiliar empregados, não foi possível encontrar um ponto de compromisso, no qual se tenha o máximo de sensibilidade e mínimo de óxidos e íons bivalentes. Para avaliar a possível presença de um ponto de congruência entre os teores de óxidos e bivalentes, foi realizado um teste univariado, fixando a vazão do fluxo de Ar auxiliar em  $1,1 \text{ L min}^{-1}$  e avaliando a influência do argônio de nebulização sobre as variáveis em estudo. O resultado obtido está apresentado na Figura 33. A potência foi estatisticamente considerada significativa a 95% de confiança como pode ser observado pelos gráficos de pareto no anexo VIII. Porém, os melhores desempenhos dos parâmetros avaliados foram atingidos para um valor de potência de 1300 W, e por esse motivo, adotou-se esse valor como o otimizado para o método proposto.

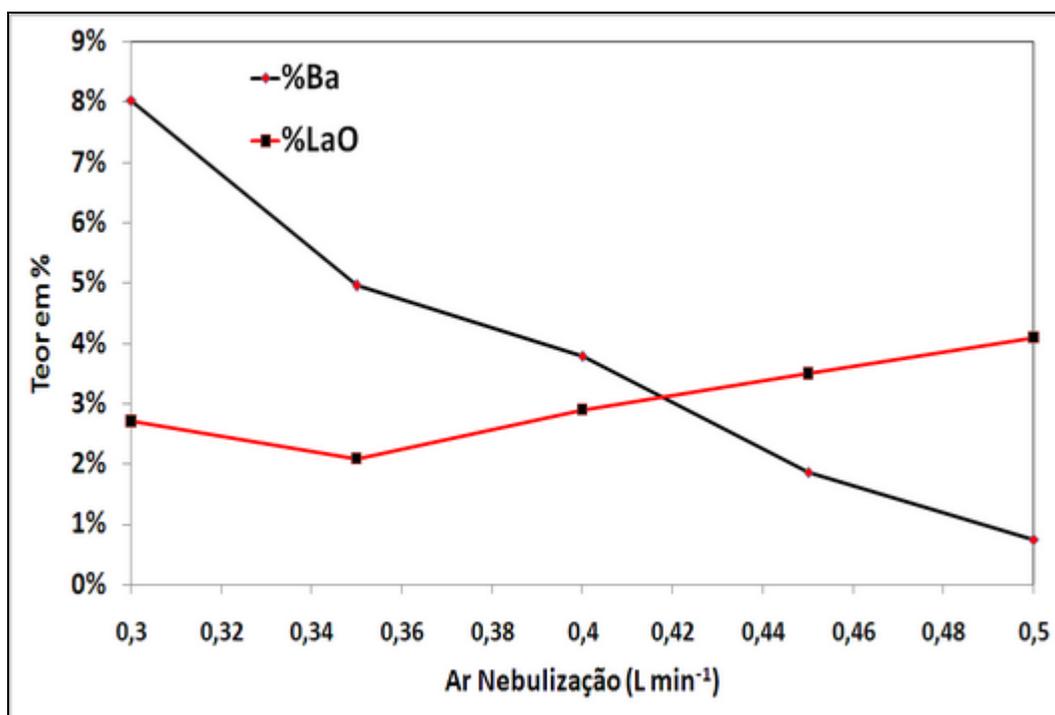


Figura 33: Otimização univariada do argônio de nebulização.

A Figura 33 mostra que o aumento na vazão do argônio de nebulização propiciou uma redução significativa no teor de bivalentes e um aumento no teor de óxidos, ocorrendo um cruzamento entre as respectivas curvas, quando as proporções de ambos estão na ordem do valor limite de 3%, em um valor de vazão de Ar situado próximo a  $0,42 \text{ L min}^{-1}$ . De posse dessa informação, foi realizado um novo planejamento composto central, com os intervalos de 0,35;

0,385 e 0,42 L min<sup>-1</sup> de Ar de nebulização e 1,0; 1,1 e 1,2 L min<sup>-1</sup> para o Ar auxiliar, confirmando assim, a existência de uma condição de compromisso entre os teores de óxidos e íons dupla carga.

As superfícies de resposta obtidas através desse novo experimento indicam a existência de uma região no qual o teor de ambos, óxidos e bivalentes, se encontram abaixo de 3%. Esse valor corresponde às coordenadas gráficas de argônio de nebulização 0,42 L min<sup>-1</sup> e argônio auxiliar 1,2 L min<sup>-1</sup>, enquanto o elemento índio também apresentou uma região de máximo nesse novo planejamento.

A temperatura do sistema de dessolvatação criogênico também é um item a ser considerado durante o desenvolvimento de métodos analíticos que empreguem a diluição direta em solventes orgânicos. A quantidade de solvente que efetivamente chega ao plasma é responsável pela incidência de interferências espectrais em ICP-MS. Para contornar esse efeito indesejado, empregam-se sistemas de dessolvatação com o intuito de reduzir o aporte de solvente no plasma. Neste trabalho, foi utilizado o sistema de refrigeração da câmara de nebulização Isomist, e sua temperatura de operação, foi determinada com base no gráfico exposto na Figura 7. De acordo com a equação para cálculo do  $Q_{spl}$  baseada na equação dos gases ideais (item 1.4, pag. 28), uma redução na temperatura de trabalho de 20 °C para 5 °C proporciona uma redução, teórica, de aproximadamente 60% na quantidade de solvente que efetivamente chega ao plasma. Nessas condições, a incidência de interferências poliatômicas e a depreciação das características energéticas do plasma, ambas devidas ao excesso de compostos orgânicos introduzidos, são minimizadas.

#### 4.2.2

#### Otimização das condições operacionais da célula de reação

De posse dos resultados desta análise multivariada, foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais da célula de reação dinâmica. Para tal, foi utilizada uma solução multielementar de concentração final de 50 ng g<sup>-1</sup>, com os elementos de interesse, preparados pela diluição adequada do padrão organometálico multielementar S21 de 100 mg kg<sup>-1</sup>.

Essa otimização foi realizada de forma univariada, como recomendado pelo fabricante. Primeiro, fixou-se os parâmetros de rejeição da célula de reação dinâmica nos valores *default* do equipamento para cada isótopo em questão, seguindo-se a variação dos valores de vazão do gás de reação. Determinada a

vazão ótima, foi realizada a varredura do potencial elétrico da banda passante que é determinado pelo parâmetro de rejeição  $q$ ,  $R_{pq}$ . Essa banda passante compreende a região onde o analito com uma determinada razão  $m/z$ , possui trajetória estável através do quadrupolo da célula de reação, que é graficamente representada pela área tracejada da Figura 8.

Todas essas medições foram realizadas para o branco e para uma solução do padrão Conostan S21 de concentração igual a  $50 \text{ ng g}^{-1}$ , e os valores considerados ótimos foram os que apresentaram maior diferença entre a intensidade líquida do analito e do branco. O parâmetro de rejeição  $R_{pa}$  não foi avaliado, pois funciona como um atenuador de sinal, ou seja, ao alterar os valores desse parâmetro, os sinais do branco e da amostra sofrem uma leve redução diretamente proporcional para ambas as soluções medidas, o que foi constatado em outros trabalhos. (De Almeida, Ribeiro *et al.*, 2009; Grotti, Soggia *et al.*, 2009) O comportamento de diversos elementos, sendo eles: Ag, Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Si, Ti, V e Zn, foi estudado sob efeito da célula de reação, com a introdução de metano como gás de reação. Foram avaliados e otimizados a vazão do gás de reação e o  $R_{pq}$ .

Os resultados da otimização dos isótopos  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{40}\text{Ca}$  e  $^{52}\text{Cr}$ , principalmente, como pode ser visto nas Figuras 34, 35 e 36, e mais outros isótopos, como  $^{11}\text{B}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  e  $^{48}\text{Ti}$  apresentaram vantagens com o uso da célula, enquanto para os demais elementos o emprego da célula de reação não apresentou evidências de redução das interferências.

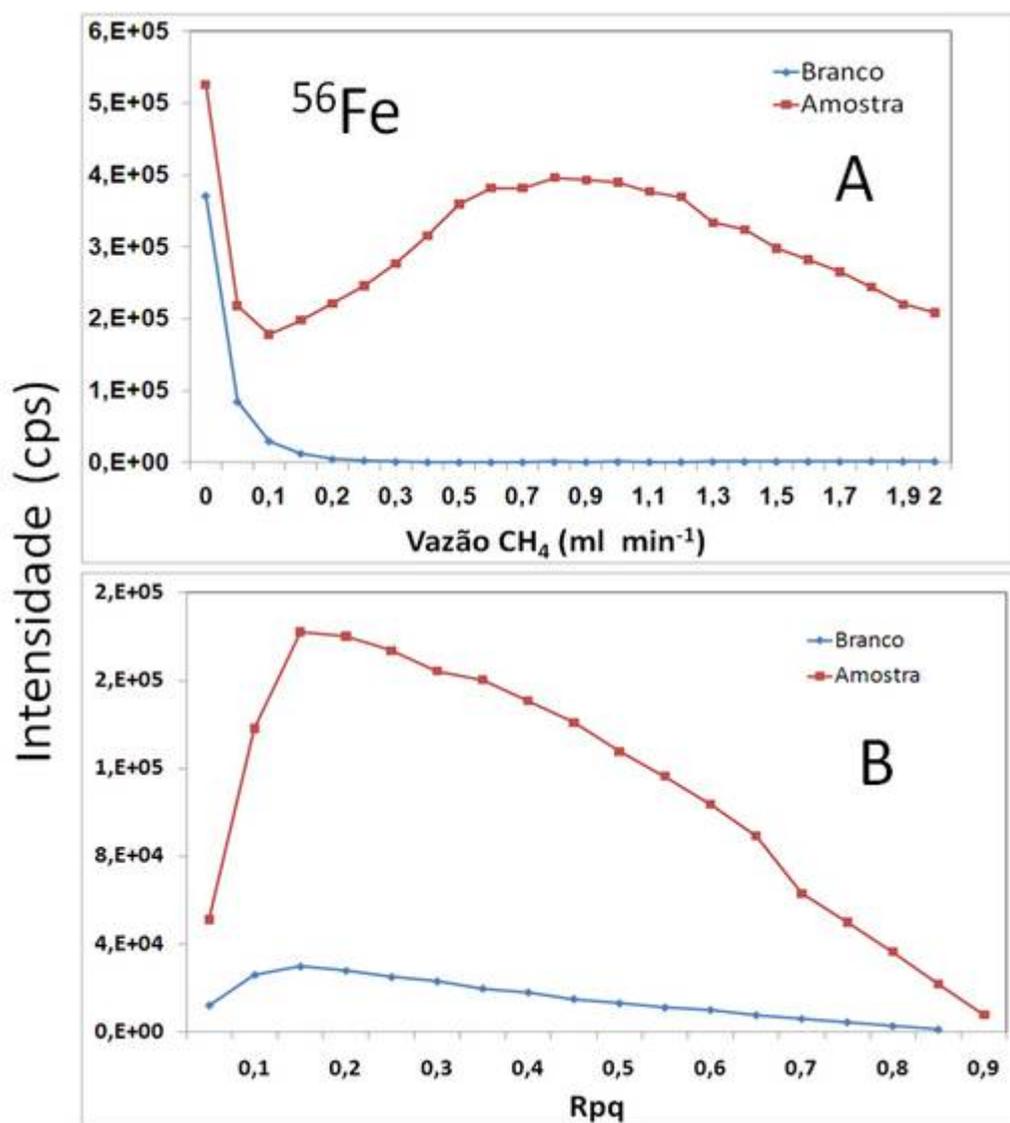


Figura 34: Otimização da célula de reação para o isótopo  $^{56}\text{Fe}$  (A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição  $\text{Rpq}$ .

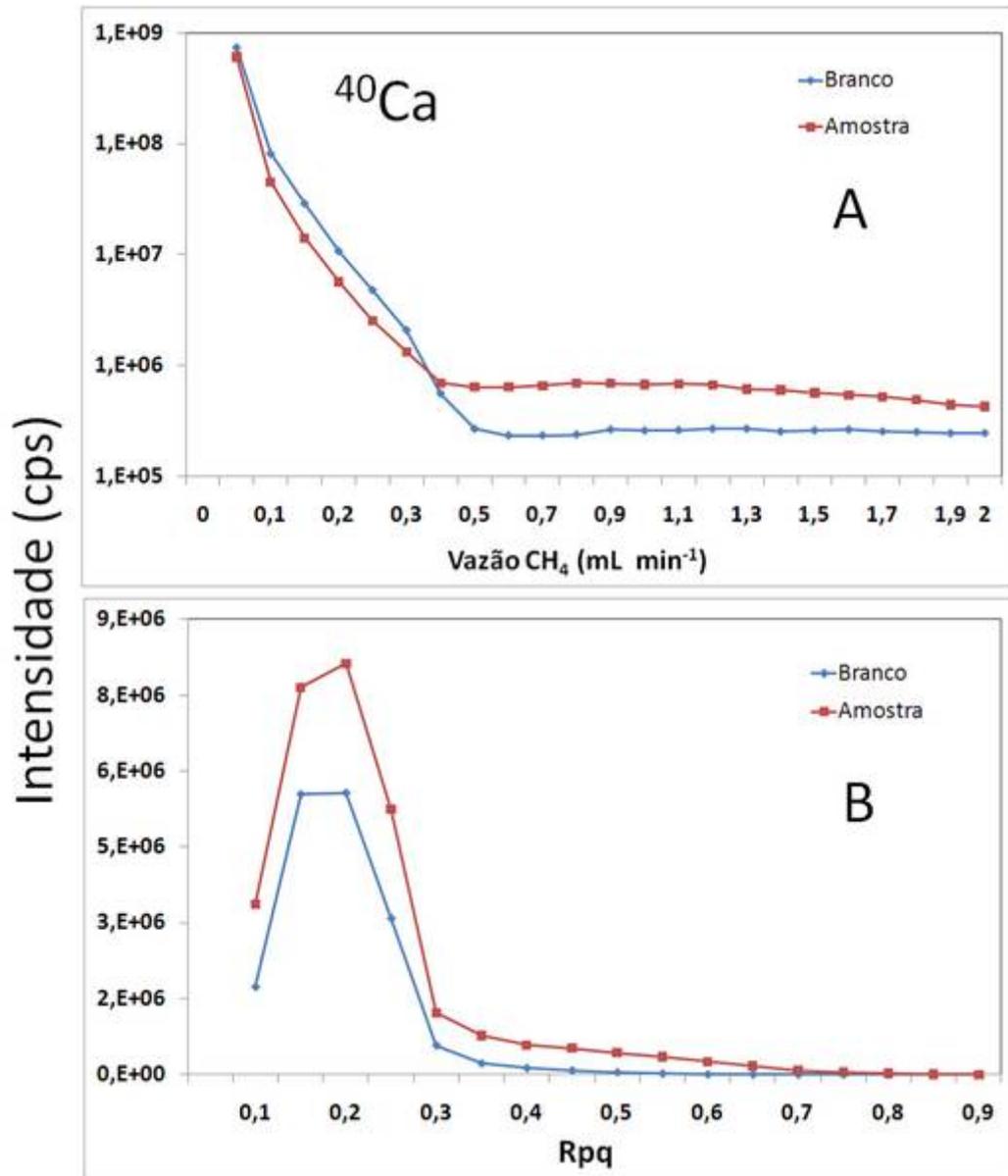


Figura 35: Otimização da célula de reação para o isótopo <sup>40</sup>Ca (A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição Rpq.

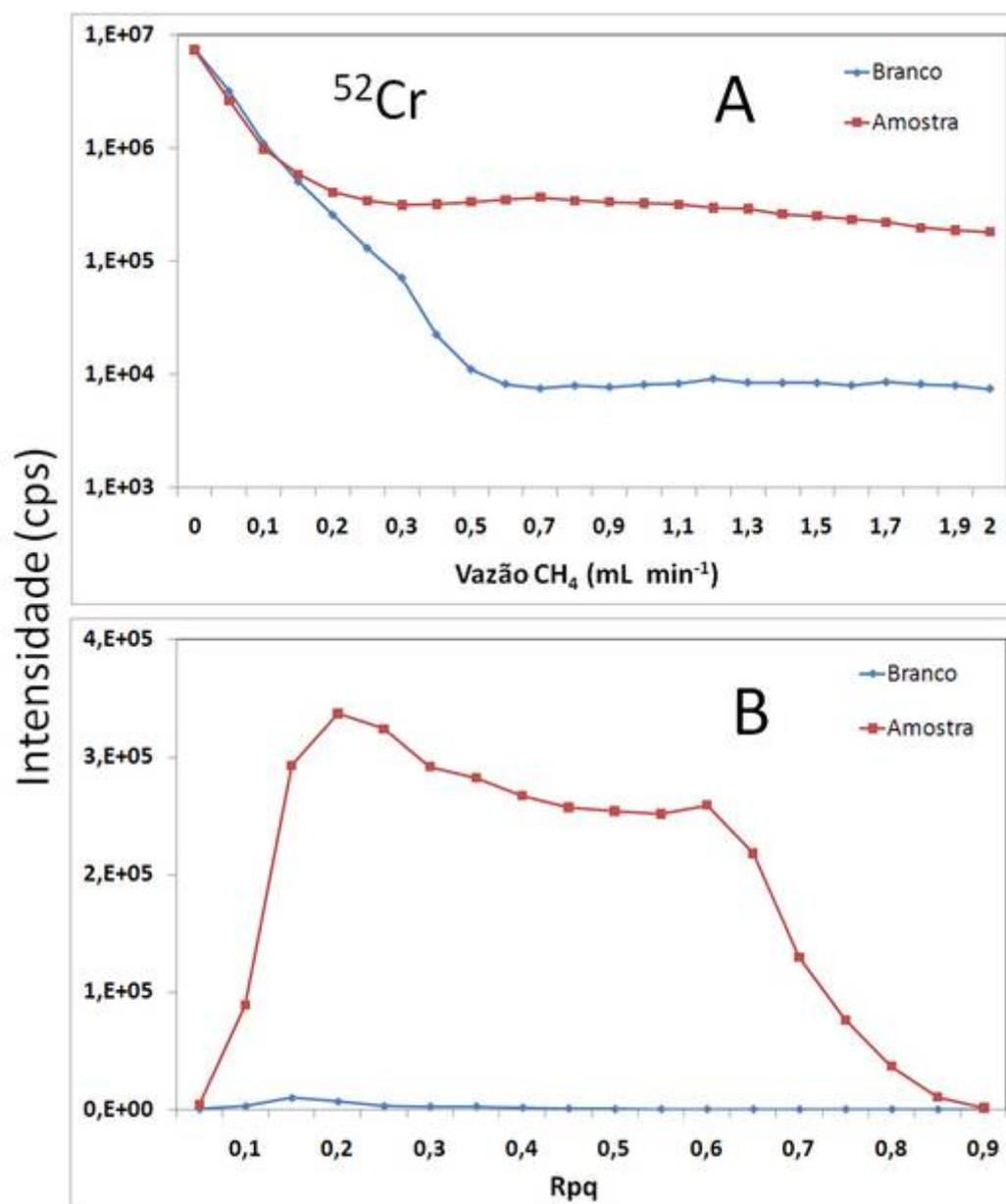


Figura 36: Otimização da célula de reação para o isótopo  $^{52}\text{Cr}$  (A) vazão do gás da célula e (B) Parâmetro de rejeição Rpq.

Como pode ser observado nas Figuras acima, o metano empregado como gás de reação, reduziu de forma significativa o sinal de fundo característico para isótopos que sofrem interferências, como  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  e  $^{56}\text{Fe}$ . O desenvolvimento de métodos analíticos em espectrometria de massa para a determinação destes elementos em amostras orgânicas, sem decomposição da mesma, é uma tarefa desafiadora, visto que o meio onde estão presentes os analitos é rico em carbono, sendo os mesmos fortemente interferidos, principalmente por espécies como  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , entre outros. A célula de reação dinâmica possibilita a determinação de isótopos que, como os citados acima, são fortemente interferidos por espécies isobáricas presentes na amostra, ou

formadas no plasma por recombinação com argônio do plasma ou elementos presentes na atmosfera. De forma geral, as espécies interferentes reagem com o metano, e formam espécies neutras ou poliatômicas com razões  $m/z$  diferentes às do analito a ser determinado. Dessa forma, os parâmetros de rejeição  $R_{pa}$  e  $R_{pq}$  desestabilizam a trajetória dessas espécies interferentes e as mesmas são ejetadas do feixe iônico antes que cheguem ao quadrupolo.

Para avaliar a eficiência na remoção das interferências através do emprego do metano como gás de reação, foi analisada uma solução multielementar com  $40 \text{ ng g}^{-1}$  dos elementos B, Ca, Cr, Fe e Mg. Os resultados expressos na Tabela 11 foram obtidos através da seguinte fórmula:

$$ER\% = (IMP - IR) / IMP$$

Onde:

ER% = Eficiência na Remoção de Interferentes

IMP = Intensidade Líquida no Modo Padrão

IR = intensidade Líquida no Modo de Reação

Tabela 11: Estudo da redução de interferências com gás metano na célula de reação por DRC-ICP-MS

Isótopo	DRC	Padrão	Redução Percentual
<sup>11</sup> B	2824	4845	41,71%
<sup>24</sup> Mg	91870	972818	90,56%
<sup>40</sup> Ca	1290125	885779559	99,85%
<sup>52</sup> Cr	402528	5432863	92,59%
<sup>56</sup> Fe	420144	732221	42,62%

Como se pode observar através da Tabela supracitada, o gás metano empregado na célula de reação dinâmica foi capaz de reduzir de forma significativa as interferências sobre os isótopos em estudo, como por exemplo, a redução das interferências características no isótopo <sup>40</sup>Ca, como observado na Figura 35. Outro exemplo é o isótopo <sup>52</sup>Cr, que sofre uma forte interferência do cátion  $\text{ArC}^+$ , formado em quantidades apreciáveis no método, por empregar a diluição direta em solvente sem qualquer tratamento prévio da amostra para eliminação da matéria orgânica. Porém, como pode ser observado na Figura 36, o nível de interferentes foi reduzido, corroborado pelos resultados de redução percentual das interferências apresentado na Tabela 11.

Por outro lado, alguns isótopos foram prejudicados com o uso da célula de reação com metano. Por exemplo, na Figura 37 é mostrado o comportamento exibido pelo isótopo  $^{59}\text{Co}$  na varredura da vazão do gás de reação. Como pode-se observar, a partir da vazão de  $0,30 \text{ mL min}^{-1}$ , a intensidade de sinal do branco inicia uma elevação que se estende até o valor de vazão de  $1,6 \text{ mL min}^{-1}$ . A partir da vazão de  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ , a intensidade obtida para o branco ultrapassa o valor de intensidade obtido para a amostra. Esse fenômeno é um indício da incidência de interferências originadas na célula, provavelmente pela reação entre elementos componentes da amostra com o gás metano, o que pode ter relação com a baixa eficiência na remoção dos interferentes sobre os isótopos de  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{11}\text{B}$ . Esse comportamento também foi observado para outros elementos, como o Al, Mn e P.

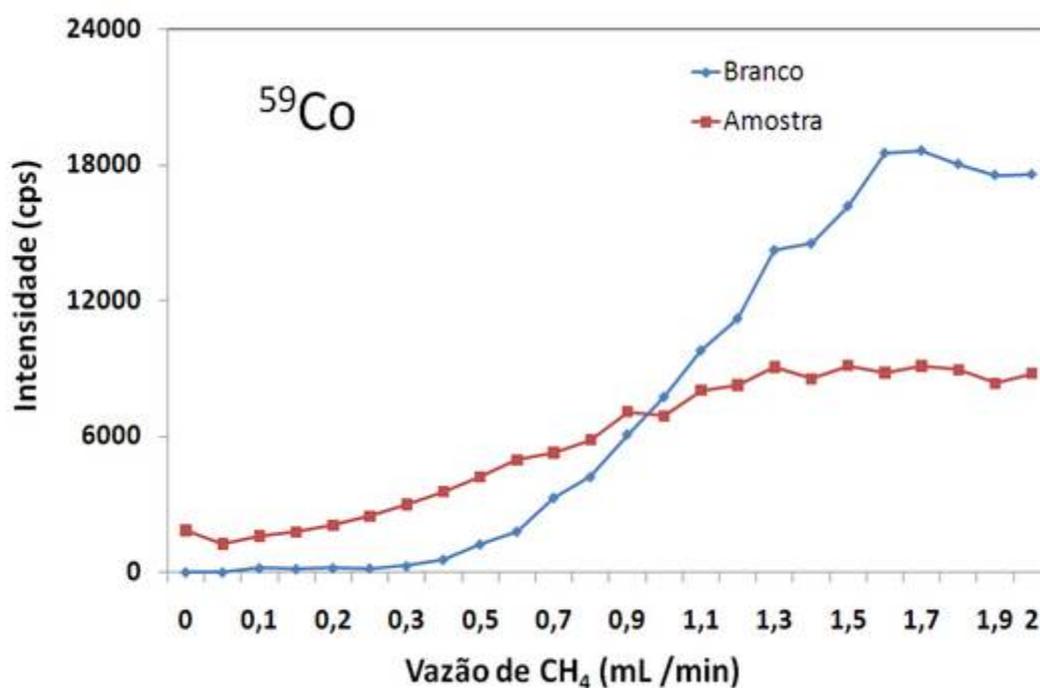
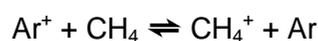
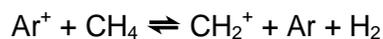
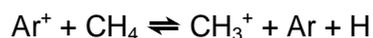


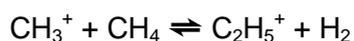
Figura 37: Otimização da vazão do gás de reação para o isótopo  $^{59}\text{Co}$

Segundo Tanner, (Tanner, Baranov *et al.*, 2002) algumas interferências poliatômicas podem ser formadas na célula de reação pela reação de componentes da matriz com o gás de reação. Esses autores provaram que o  $\text{Ar}^+$  reage com metano através de uma reação de transferência de carga, como segue:

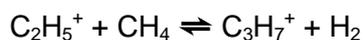




Os produtos dessas reações, se permanecerem na célula, poderão reagir posteriormente formando potenciais interferentes. O gás metano também pode reagir com o cátion  $\text{CH}_3^+$ , segundo a reação:



E o produto desta reação pode reagir novamente com o metano formando:



Em geral, as reações de condensação e de transferência de prótons podem elevar o nível de interferências sobre algumas razões  $m/z$  do espectro de massas.

Um comportamento diferente foi observado para o isótopo  $^{66}\text{Zn}$ . A Figura 38 mostra o resultado da otimização da vazão do gás de reação para esse isótopo. Foi observada uma redução inicial das contagens obtidas para a amostra e para o branco, seguindo-se uma drástica elevação a partir de  $0,05 \text{ mL min}^{-1}$  de metano.

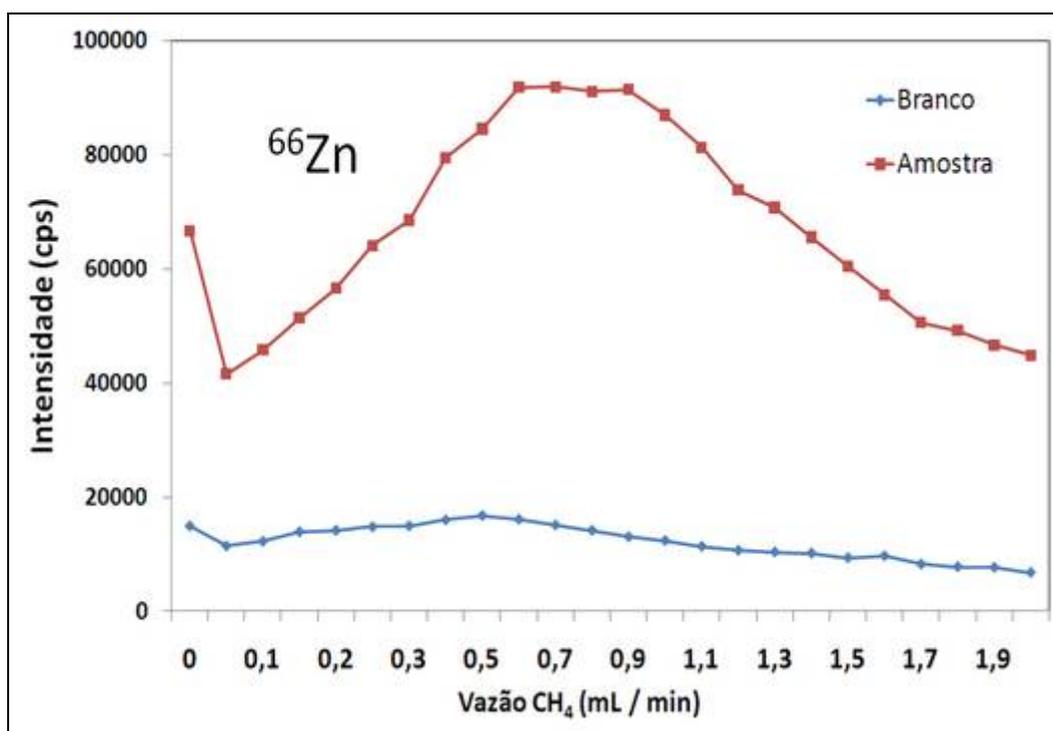


Figura 38: Otimização da vazão do gás de reação para o isótopo  $^{66}\text{Zn}$ .

Observa-se que o aumento na intensidade de sinal foi muito mais significativo para a amostra do que para o branco. Sendo assim, realizou-se o mesmo estudo do efeito da vazão do gás de reação sobre o sinal do zinco em uma amostra monoelementar, preparada com o padrão orgânico de zinco diluído em xileno, a fim de eliminar possíveis interferências de espécies concomitantes no padrão S21 que possam estar reagindo com o metano. A Figura 39 mostra a mesma otimização realizada monitorando-se os isótopos  $^{64}\text{Zn}$  e  $^{66}\text{Zn}$  nessa solução.

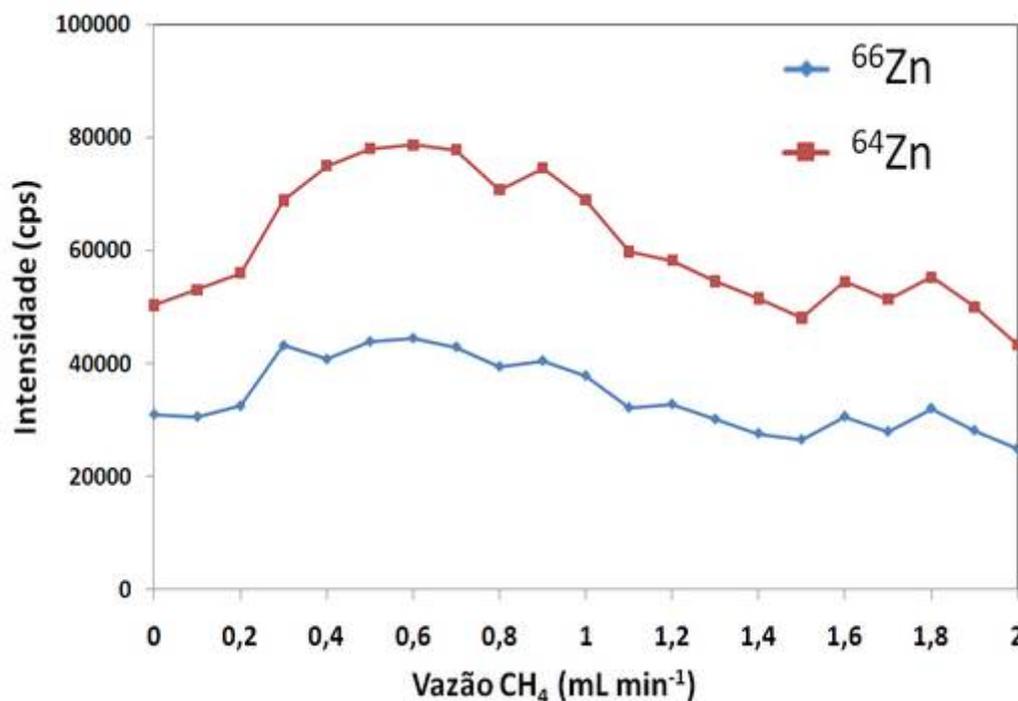


Figura 39: Otimização da vazão do gás de reação para os isótopos <sup>66</sup>Zn e <sup>64</sup>Zn.

Observa-se que também houve um aumento de sinal para os dois isótopos durante a otimização da vazão do gás de reação quando se usou a solução monoelementar de zinco, porém, em menor extensão, se comparado ao estudo com a solução multielementar. Pode-se concluir que as interferências geradas na célula de reação devem ocorrer entre o metano e espécies presentes tanto na amostra como no padrão multielementar S21, assim, optou-se por fazer a determinação de Zn no modo padrão.

Todos os resultados obtidos para a otimização do gás da célula de reação e valores de R<sub>pq</sub> estão dispostos no anexo VII. Os isótopos <sup>27</sup>Al, <sup>107</sup>Ag, <sup>63</sup>Cu, <sup>59</sup>Co, <sup>111</sup>Cd, <sup>55</sup>Mn, <sup>51</sup>V, <sup>120</sup>Sn, <sup>31</sup>P, <sup>23</sup>Na, <sup>208</sup>Pb, <sup>60</sup>Ni, <sup>58</sup>Ni, <sup>57</sup>Fe, <sup>96</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo, <sup>66</sup>Zn e <sup>64</sup>Zn, foram determinados no modo *standard*. Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros otimizados da célula de reação dinâmica para aqueles isótopos que foram determinados no modo de reação.

Tabela 12: Parâmetros otimizados da célula de reação dinâmica

R <sub>pq</sub>	Vazão CH <sub>4</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	
	0,1	0,8
0,20	<sup>56</sup> Fe, <sup>48</sup> Ti	
0,25		<sup>24</sup> Mg
0,45		<sup>40</sup> Ca, <sup>52</sup> Cr

### 4.2.3 Validação do método

Os dados das curvas de calibração e os limites de detecção obtidos estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13: Sensibilidade (S), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e LODs obtidos para o DRC-ICP-MS

Isótopo	S (cps $\mu\text{g}^{-1}\text{Kg}$ )	$R^2$	LOD instrumental (ng $\text{g}^{-1}$ )
<sup>107</sup> Ag	1864	0,9993	0,5
<sup>27</sup> Al	4009	0,9999	0,8
<sup>11</sup> B	74	0,9988	1,7
<sup>138</sup> Ba	7185	0,9996	0,02
<sup>40</sup> Ca	11737	0,9994	11
<sup>114</sup> Cd	1824	0,9999	0,3
<sup>52</sup> Cr	13169	0,9992	0,02
<sup>63</sup> Cu	3224	0,9999	0,2
<sup>59</sup> Co	44	0,9999	2,3
<sup>56</sup> Fe	10546	0,9985	0,8
<sup>24</sup> Mg	3163	0,9993	0,2
<sup>55</sup> Mn	8451	0,9999	0,02
<sup>98</sup> Mo	2608	0,9999	0,02
<sup>23</sup> Na	4438	0,9989	5,0
<sup>60</sup> Ni	1386	0,9999	0,1
<sup>208</sup> Pb	5400	0,9999	0,1
<sup>120</sup> Sn	3051	0,9998	0,5
<sup>48</sup> Ti	4835	0,9952	0,6
<sup>51</sup> V	7200	0,9999	0,07
<sup>64</sup> Zn	1987	0,9993	4,0
<sup>66</sup> Zn	1162	0,9992	6,4

Para avaliação do método analítico, foram analisados os dois materiais de referência de óleo (NIST 1085b e NIST 1634c). Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados, em mg kg<sup>-1</sup>, obtidos pela análise dos MRCs NIST 1085b e 1635c por DRC-ICP-MS.

<b>NIST 1085b</b>			
<b>Isótopo Medido</b>	<b>Valor Certificado</b>	<b>DRC-ICP-MS</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<sup>107</sup> Ag	304,6 ± 8,9	468 ± 21	154
<sup>27</sup> Al	300,4 ± 9,3	291 ± 4	97
<sup>138</sup> Ba	314 <sup>a</sup>	312 ± 5	99
<sup>40</sup> Ca	298 <sup>a</sup>	354 ± 25	119
<sup>52</sup> Cr	302,9 ± 3,9	302 ± 4	99
<sup>63</sup> Cu	295,6 ± 8,5	277 ± 11	94
<sup>56</sup> Fe	301,2 ± 5,0	293 ± 1	97
<sup>24</sup> Mg	297,3 ± 4,1	353 ± 38	119
<sup>55</sup> Mn	289 <sup>a</sup>	313 ± 4	108
<sup>58</sup> Ni	295,9 ± 7,4	286 ± 2	97
<sup>60</sup> Ni	295,9 ± 7,4	286 ± 7	97
<sup>208</sup> Pb	297,7 ± 6,8	281 ± 13	94
<sup>48</sup> Ti	301,1 ± 2,9	275 ± 1	91
<sup>51</sup> V	297,8 ± 4,6	284 ± 2	96
<sup>64</sup> Zn	296,8 ± 6,8	267 ± 9	90
<sup>66</sup> Zn	296,8 ± 6,8	267 ± 13	90
<b>NIST 1634c</b>			
<sup>60</sup> Ni	17,54 ± 0,21	18 ± 1 <sup>b</sup> ; 15 ± 0,3 <sup>c</sup>	103 <sup>b</sup> ; 88 <sup>c</sup>
<sup>51</sup> V	28,19 ± 0,40	26.5 ± 1.5 <sup>b</sup> ; 24 ± 0,3 <sup>c</sup>	94 <sup>b</sup> ; 86 <sup>c</sup>

Resultados expressos como a média ± intervalo de confiança (n=3) para 95% de confiança

<sup>a</sup> Valor informado <sup>b</sup> Curva de adição do analito <sup>c</sup> Curva de calibração externa

Como se pode observar para a maioria dos elementos houve uma concordância com os valores certificados, com recuperações entre 90% e 110%, o que é um bom indicio da exatidão do método. Os resultados obtidos para o NIST 1634c empregando-se a curva de calibração externa apresentaram exatidão com os valores certificados para Ni e V de 88% e 86%, respectivamente. Embora esses valores não possam ser considerados ruins, este fato pode ser explicado devido à grande diferença nas propriedades físico-químicas entre as soluções de calibração e da amostra, que resultou em uma supressão de sinal dos analitos na amostra em relação às soluções de calibração. Para contornar esse inconveniente, empregou-se uma curva de adição do analito, onde se pode perceber a melhora na concordância com o

valor certificado, que foi de 103% e 94% para Ni e V, respectivamente, devido à equalização das propriedades físico-químicas entre a curva de calibração e a amostra.

Os resultados do teste estatístico para avaliação do método através da análise do material de referência certificado NIST 1085b, se encontram em anexo. Os resultados para os elementos Ag, V, Zn e Ti não foram concordantes com o material certificado para um nível de confiança de 95%, contudo, a exatidão obtida para estes elementos foram de 153,59%, 95,5%, 90% e 91,45%, respectivamente. Com exceção da prata, os elementos que obtiveram a hipótese nula rejeitada pelo teste estatístico t de *Student*, apresentaram uma exatidão igual ou superior a 90% o que não inviabiliza os resultados obtidos por este método, dependendo da exatidão requerida para a análise. O desempenho insatisfatório obtido para os elementos Ca e Mg, provavelmente se deve ao alto nível de interferentes como Ar e íons poliatômicos. A eficiência de redução de interferências para os isótopos  $^{40}\text{Ca}$  e  $^{24}\text{Mg}$  foram de 99,85% e 90,56% respectivamente, porém, as contagens obtidas para os mesmos foram na ordem de aproximadamente 83000 e 1273 cps, o que demonstra um alto nível de interferentes presentes mesmo nas condições otimizadas.

#### **4.2.4 Aplicação analítica**

O método proposto foi empregado para a análise elementar em amostras de biodiesel de diferentes matérias primas para investigação da presença de elementos tóxicos que não são previstos na atual legislação. Como pode ser observado na Tabela 15, os resultados obtidos pela análise de diferentes amostras de biodiesel, alguns elementos se encontram abaixo do limite de detecção da técnica, o que já era esperado por se tratar de uma amostra conhecida como “*limpa*”. Porém, o método desenvolvido através desta técnica foi capaz de detectar um número maior de elementos em relação à técnica de espectrometria de emissão óptica, devido aos menores limites de detecção encontrados.

Tabela 15: Concentrações, em ng g<sup>-1</sup>, obtidas para análise de amostras de biodiesel de diferentes matérias primas através do DRC-ICP-MS

Isótopo	Soja	Mamona	Pequi	Residual	Sebo	Algodão	Palma	Girassol
<sup>63</sup> Cu	26 ± 1	39,3 ± 0,6	12,3 ± 0,1	53,3 ± 0,4	136 ± 2	21,2 ± 0,2	< 2,0	30,1 ± 0,2
<sup>59</sup> Co	< 23	159 ± 13	< 23	< 23	<23	417 ± 6	< 23	< 23
<sup>111</sup> Cd	24 ± 2	50 ± 14	11,5 ± 0,3	18,0 ± 0,7	23 ± 2	17 ± 4	17 ± 1	28 ± 1
<sup>114</sup> Cd	23 ± 1	49 ± 14	10,8 ± 0,1	17,6 ± 0,5	22 ± 2	17 ± 4	17 ± 1	28 ± 1
<sup>55</sup> Mn	40 ± 2	54 ± 8	29,4 ± 0,1	34,1 ± 0,1	37,4 ± 0,8	62 ± 3	29,6 ± 0,1	126 ± 1
<sup>51</sup> V	16,4 ± 0,1	16,7 ± 0,1	16,2 ± 0,1	16,3 ± 0,1	35,9 ± 0,6	17,6 ± 0,2	16,1 ± 0,1	16,3 ± 0,1
<sup>120</sup> Sn	< 5	810 ± 22	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
<sup>23</sup> Na	< 50	890 ± 24	< 50	301 ± 15	268 ± 9	1608 ± 167	< 50	5619 ± 108
<sup>208</sup> Pb	<1	<1	<1	<1	<1	5,4 ± 0,8	<1	24,1 ± 0,5
<sup>60</sup> Ni	19 ± 1	14 ± 1	10,6 ± 0,1	18 ± 1	16,9 ± 0,5	203 ± 5	11,1 ± 0,4	16,9 ± 0,5
<sup>58</sup> Ni	22,1 ± 0,4	17 ± 1	13,7 ± 0,1	21,3 ± 0,3	19,8 ± 0,4	209 ± 3	13,9 ± 0,3	17,6 ± 0,3
<sup>96</sup> Mo	17,7 ± 0,1	24,9 ± 0,5	17,3 ± 0,1	22 ± 1	35 ± 6	20,9 ± 0,1	16,9 ± 0,1	18,2 ± 0,3
<sup>98</sup> Mo	15,7 ± 0,1	22,5 ± 0,2	15,3 ± 0,1	20 ± 1	33 ± 5	18,9 ± 0,2	14,8 ± 0,1	16,0 ± 0,3
<sup>64</sup> Zn	< 40	114 ± 15	< 40	44 ± 14	30,1 ± 5	< 40	< 40	357 ± 55
<sup>66</sup> Zn	< 64	118 ± 13	< 64	< 64	30 ± 8	< 64	< 64	373 ± 57
<sup>56</sup> Fe	134 ± 7	136 ± 12	96 ± 4	220 ± 4	127 ± 12	2756 ± 29	122 ± 9	228 ± 5
<sup>11</sup> B	105 ± 10	117 ± 9	88 ± 4	91 ± 4	11 ± 2	84 ± 3	82 ± 2	146 ± 3
<sup>24</sup> Mg	84 ± 4	114 ± 15	73,4 ± 0,3	87 ± 2	88 ± 2	80 ± 3	74 ± 1	5290 ± 65
<sup>40</sup> Ca	< 113	< 113	< 113	< 113	< 113	< 113	< 113	43997 ± 709
<sup>44</sup> Ca	311 ± 18	346 ± 5	456 ± 39	380 ± 26	422 ± 36	941 ± 39	610 ± 20	32453 ± 805
<sup>52</sup> Cr	112,6 ± 0,2	110,3 ± 0,6	106,5 ± 0,3	109,6 ± 0,3	109,8 ± 0,2	483 ± 21	109 ± 1	116,1 ± 0,1
<sup>138</sup> Ba	48 ± 5	100,3 ± 33,6	34,0 ± 0,5	34,8 ± 0,3	74 ± 2	34,7 ± 0,5	31,8 ± 0,1	777 ± 14

\* Concentrações de Al, Ag e Ti foram menores do que o limite de detecção em todas as amostras.

\*\* Resultados expressos como a média ± desvio padrão para n=3.

Tabela 16: Comparativo entre as técnicas de ICP OES e DRG-ICP-MS para as amostras de biodiesel. Resultados de concentrações em mg kg<sup>-1</sup>.

Elemento	Algodão		Fritura		Girassol		Soja		Sebo		Mamona	
	ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP OES	ICP-MS
<b>B</b>	<0,02	0,084 ± 0,003	0,07±0,01	0,090±0,004	0,20±0,01	0,150±0,003	<0,02	<0,02	< 0,02	0,100±0,002	0,10 ± 0,01	0,120 ± 0,009
<b>Ba</b>	<0,01	0,035 ± 0,001	<0,01	0,0350±0,0003	0,62±0,01	0,78±0,01	0,050 ± 0,005	<0,01	0,070±0,002	<0,01	<0,01	0,10 ± 0,03
<b>Ca</b>	<0,07	<0,1	0,08±0,02	<0,1	75±1	44±1	<0,1	<0,07	<0,1	<0,07	<0,07	<0,1
<b>Cr</b>	0,58±0,02	0,48±0,02	<0,03	0,110 ± 0,003	<0,03	0,1200 ± 0,0001	0,1100 ± 0,0002	<0,03	0,110±0,002	<0,03	<0,03	0,110±0,001
<b>Cu</b>	<0,01	0,020 ± 0,002	0,04±0,01	0,050±0,004	<0,01	0,0310 ± 0,0002	0,030 ± 0,001	<0,01	0,140 ± 0,002	<0,01	<0,01	0,040 ± 0,001
<b>Fe</b>	3,2±0,2	2,80±0,03	0,22±0,01	0,220±0,004	0,10±0,01	0,228±0,005	0,13±0,01	0,13±0,01	0,130 ± 0,012	<0,02	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,01
<b>Mg</b>	<0,003	0,080 ± 0,003	<0,003	0,090 ± 0,002	5,4±0,3	5,30±0,07	0,080±0,004	<0,003	0,090 ± 0,002	<0,003	<0,003	0,110 ± 0,001
<b>Mn</b>	0,05±0,01	0,060±0,003	0,02±0,01	0,030±0,001	0,14±0,04	0,130±0,001	0,040±0,002	<0,004	0,04 ± 0,01	<0,004	<0,004	0,050 ± 0,008
<b>Zn</b>	0,06±0,02	< 0,06	<0,04	0,04±0,01	0,38±0,03	0,37±0,06	< 0,06	<0,04	< 0,06	0,050±0,006	0,08 ± 0,06	0,11 ± 0,01

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos para as amostras de biodiesel obtidas por diferentes matérias primas, pelas duas metodologias propostas neste trabalho. De maneira geral, não houve diferenças consideráveis entre as concentrações obtidas pelas duas técnicas. A Tabela 21 em anexo, apresenta a comparação estatística pelo teste t de *Student* entre as duas metodologias através dos resultados obtidos por ambas, pela análise do material de referência certificado NIST 1085b. Através deste teste, pode-se concluir que os elementos Ag, Ti e Zn apresentaram um valor de t calculado maior do que o t Tabelado a 95% de nível de confiança, sendo dessa forma, considerados estatisticamente diferentes no nível de incerteza considerado neste trabalho. Os elementos Ba e Ca apresentaram uma exatidão em relação ao MRC NIST 1085b de 154% e 119%, respectivamente. Atribuímos como causa da inexatidão do elemento Ba, a não estabilização do equipamento durante as mudanças entre os modos *standard* para o modo *DRC operation*, uma vez que o método no *software* contemplava a análise dos isótopos pelos dois modos de operação, enquanto que o elemento Ca, como já é sabido, sofre uma forte interferência espectral direta de íons de argônio presentes e, nas condições empregadas para análise, o gás metano não foi eficaz na remoção desses interferentes.

Como se pode observar, o elemento Fe apresentou uma concordância significativa na maioria das amostras analisadas, com exceção do biodiesel de girassol. O resultado obtido para esta amostra apresentou uma diferença de aproximadamente 56% entre as duas técnicas. Esse resultado discrepante pode ser atribuído ao alto teor de Ca encontrado nessa amostra, formando  $\text{CaO}^+$ , que é um interferente espectral relativamente estável sobre o isótopo  $^{56}\text{Fe}$ , como relatado por Grotti (Grotti, Soggia *et al.*, 2009). As condições da célula de reação dinâmica, foram otimizadas para uma matriz sintética, onde não havia a presença de Ca em quantidades similares à encontrada nessa amostra. Desse modo, para contornar esse problema, seria necessário uma nova otimização da célula de reação dinâmica em uma amostra que contenha ferro na presença de elevadas concentrações de Ca.