

4 Experimental

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Reagentes e Soluções

- **Introdução direta**

Todas as soluções utilizadas nesta análise foram preparadas por diluição em xileno (VETEC Química Fina, RJ). Padrões orgânicos de Se (Phenylselenenyl chloride, 98%) e As (Triphenylarsine, 97%), ambos fabricados pela Aldrich, foram utilizados na otimização dos parâmetros operacionais empregados nesta análise por injeção direta.

- **Geração de hidreto**

Todas as soluções utilizadas nesta análise foram preparadas com água deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) com resistividade mínima de 18,2 M Ω cm. Para o preparo da solução do agente redutor, utilizou-se o NaBH₄ (Vetec, 95%) e para o preparo da solução transportadora, foi usado o HNO₃ (Merck, subdestilado).

Para a validação das metodologias empregadas, foi analisado o material certificado óleo combustível residual, NIST 1634c (National Institute of Standards and Technologies, USA), e as metodologias foram aplicadas na análise de nove amostras de óleo cru, cedidas pela Petrobras.

4.1.2. Instrumentação

As análises foram realizadas em um ICP-MS, modelo ELAN DRC II (Perkin Elmer-Sciex, Norwalk, CT, USA) apresentado na figura 9. Para as análises por introdução direta, o ICP-MS foi usado com a célula de reação dinâmica e o gás de reação foi o metano (99,995%) da White Martins (Brasil). Na determinação por geração de hidreto, utilizou-se um sistema FIAS 200 e o amostrador automático AS 90 acoplados ao ICP-MS (ELAN DRC II), todos da Perkin Elmer-Sciex (Norwalk, CT, USA). O agente redutor, NaBH_4 , foi usado na concentração de 0,4% m/v e o transportador, HNO_3 , usado na concentração de 3% v/v.



Figura 9: ICP-MS utilizado neste trabalho com o sistema FIAS acoplado.

4.1.3. Determinação de Se e As por injeção direta com uso da célula de reação (DRC-ICP-MS)

Análises como esta, onde as amostras são diluídas em solventes orgânicos, possuem a vantagem de serem mais rápidas e práticas em relação à digestão ácida. Porém, a introdução de solventes orgânicos no plasma pode comprometer a estabilidade do mesmo e aumentar o sinal de fundo, depreciando a sensibilidade

do método. Sendo assim, são necessárias ações corretivas, como por exemplo, o emprego de sistemas de dessolvatação ou a introdução de um fluxo de oxigênio auxiliar, o qual acelera a combustão dos solventes, favorecendo a decomposição de compostos orgânicos presentes na matriz da amostra, evitando o depósito de compostos de carbono em partes do equipamento. Por isso, o sistema de introdução de amostras foi composto por um micronebulizador, PFA-100TM (*Elemental Scientific*), apresentado na figura 10.

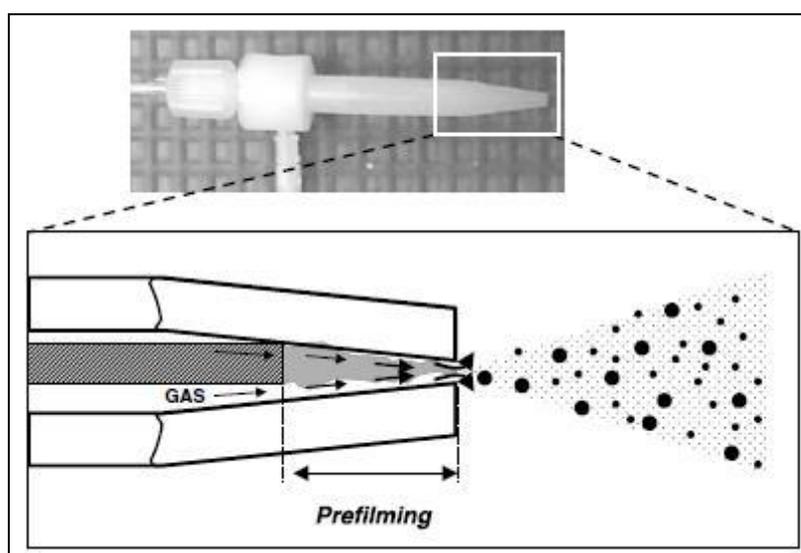


Figura 10: esquema da formação do aerossol pelo micronebulizador PFA

Aparentemente, o PFA é idêntico ao nebulizador pneumático concêntrico, porém o processo de geração de aerossol difere um pouco dos outros micronebulizadores concêntricos. O fluxo de líquido emerge através do capilar e é depositado na parede do micronebulizador. Simultaneamente, o fluxo de gás é acelerado para dentro do mesmo, ocorrendo a interação gás/líquido e a formação de um pré-filme líquido, com a produção do aerossol (MAESTRE, S.E. *et al.*, 2004).

O micronebulizador foi acoplado a um sistema de dessolvatação criogênico (ISOMISTTM, *Glass Expansion*, USA), o qual manteve a temperatura em 5°C, e um sistema de tocha desmontável com injetor de 0,85 mm de diâmetro interno. A amostra foi aspirada e introduzida no sistema por uma bomba peristáltica de alta resolução (IPC – *High Precision Multichannel*, ISMATEC, USA). A adição de

oxigênio foi realizada através de um controlador de massa (MKS *Instruments*, INC. *Model 247 D*), como mostrado na figura 11.

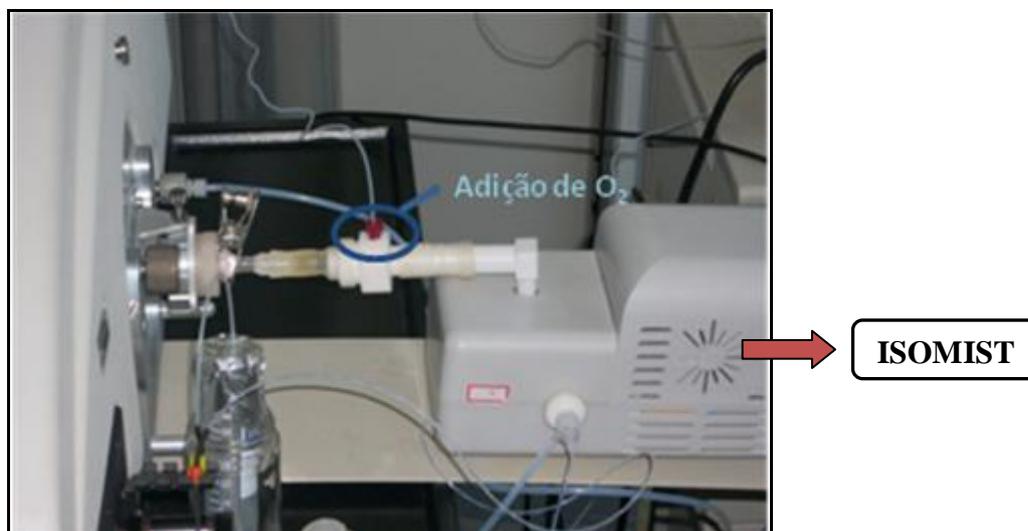


Figura 11: Ponto de adição de oxigênio

4.1.3.1. Otimização dos parâmetros operacionais

Primeiramente, otimizaram-se, de forma univariada, os parâmetros operacionais da célula de reação dinâmica, que incluem o gás de reação (CH_4) e o parâmetro de rejeição q (R_{pq}). As soluções utilizadas nestas otimizações foram preparadas a partir dos padrões orgânicos de selênio e arsênio através de diluição em xileno, com uma concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Foram realizadas medições para essa solução multielementar de As e Se e para o branco (xileno), onde a maior diferença entre o sinal do analito e do branco, ou seja, o sinal líquido ou amplitude, foi considerado a medida ótima. Já o parâmetro de rejeição R_{pa} não foi avaliado, uma vez que estudos encontrados na literatura verificaram que este parâmetro provoca uma pequena redução nos sinais do padrão e do branco, além de as alterações nesses sinais serem diretamente proporcionais. Em seguida, realizou-se a otimização das condições operacionais do plasma, também de forma univariada, tendo como variáveis a potência da RF e as vazões do Ar de nebulização e do Ar auxiliar. Inicialmente fixaram-se dois dos parâmetros e variou-se o terceiro. Com os resultados obtidos foi possível montar um gráfico em

que a condição ótima é observada. Com a condição escolhida para o parâmetro que foi variado, fixa este valor e varia o outro parâmetro.

A tabela 9 lista os parâmetros operacionais empregados para a análise em questão.

Tabela 9: condições operacionais empregadas na análise por injeção direta

Parâmetros operacionais	Valor
Potência	1350 W
Ar nebulização	0,40 L min ⁻¹
Ar plasma	15 L min ⁻¹
Ar auxiliar	0,70 L min ⁻¹
Varreduras por leitura	5
Leituras por replicatas	1
Replicatas	3
Vazão do gás O ₂	0,1 L min ⁻¹
Vazão do gás de reação (CH ₄)	0,5 mL min ⁻¹
Rpq	0,2

4.1.3.2. Curvas analíticas

Foi empregado o método de calibração por adição, ou seja, foram construídas curvas de adição do analito para as nove amostras de óleo cru. Primeiramente pesou-se uma das amostras de óleo e adicionou-se xileno, também pesando a massa final, até uma diluição de 1:5. Com esta solução intermediária pronta, iniciou-se a preparação da curva, adicionando uma determinada quantidade da solução intermediária da amostra para cada ponto da curva e variando a concentração do padrão orgânico de Se e As adicionado. Esta curva analítica foi então preparada com uma diluição de 1:10 (m/m) e os pontos das curvas foram de aproximadamente 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 µg kg⁻¹.

4.1.4.

Determinação de Se e As por geração de hidreto (FI-HG-ICP-MS)

4.1.4.1.

Digestão das amostras de óleo cru

Devido à complexidade das amostras foi necessário um pré-tratamento que destruísse toda a matéria orgânica, retendo o elemento de interesse. Assim, as possibilidades de interferências são minimizadas. Na dissolução ácida, as espécies químicas do analito são transformadas em espécies inorgânicas, facilitando o procedimento de calibração com soluções-padrão aquosas. Na decomposição ácida em bloco digestor, o sistema é fechado e utiliza-se um ácido ou a mistura de ácidos sob alta pressão e temperatura, que permite que o ácido tenha um maior potencial de oxidação (SOUZA, R.M., 2007).

Esse processo apresenta certas vantagens como: uso de pequenas quantidades de amostra e, por ser sistema fechado, minimização dos riscos de contaminação pela atmosfera e pelos reagentes utilizados, já que são usados em menores quantidades. Além de que, o sistema fechado evita a perda de compostos voláteis dos analitos.

Neste trabalho as amostras foram decompostas em um bloco digestor DAH-904, Alemanha, da Berghof, utilizando frascos de teflon DAB-3 (com capacidade de 250 mL), apresentado na figura 12.



Figura 12: bloco de aquecimento/digestor DAB-3

As amostras de óleo cru e o padrão NIST 1634c foram pesados na faixa de 0,7 a 0,8 g numa micro-balança Shimadzu (Ay220, Japão), adicionados de 12 mL de HNO₃ e então submetidos ao programa de temperatura apresentado na tabela 10. As bombas de teflon do bloco digestor foram descontaminadas após cada abertura realizada, adicionando-se 10 mL de ácido nítrico subdestilado e submetendo-as ao programa de temperatura apresentado na tabela 10.

Tabela 10: programa de temperatura do bloco digestor para a decomposição das amostras e descontaminação dos frascos

Temperatura (°C)	Tempo (min)	
	Rampa	Permanência
Amostras		
200	180	180
26	29	120
Limpeza dos frascos	Rampa	Permanência
220	100	30

4.1.4.2.

Pré-redução dos analitos

Após a decomposição ácida e antes de realizar a pré-redução, o HNO₃ utilizado para a digestão foi evaporado em uma chapa de aquecimento com temperatura na faixa de 100 ± 10 °C, até sua eliminação, (aproximadamente 0,5 mL de amostra). Isto é necessário porque o nitrito formado durante a decomposição constitui uma fonte de interferentes ao se ligar com o HCl utilizado na pré-redução, formando um composto intermediário que causa severa supressão do sinal (SCHLOSKE, L., *et al.*, 2002). Posteriormente à evaporação, a amostra foi retomada com água e iniciou-se a etapa de pré-redução, a qual é de extrema importância na análise por geração de hidreto.

A pré-redução consiste em reduzir o estado de oxidação do analito de interesse a fim de garantir que as amostras tenham o mesmo estado de oxidação dos padrões utilizados, assegurando a exatidão das análises; e também pelo fato de a sensibilidade aumentar pela maior eficiência de formação de hidretos quando o analito está em seu estado de oxidação mais baixo (ALMEIDA, C.M.S., 2008). Após a digestão das amostras, o selênio está na forma inorgânica +6 e o arsênio na

forma +5, as quais não são facilmente reduzidas pelo borohidreto (BH_4^-). Portanto, Se (VI) deve ser convertido a Se (IV) e As (V) convertido em As (III) para promover a rápida formação dos hidretos e possibilitar a análise de Se e As total pela técnica em questão (QIU, J., *et al.*, 2006; SCHLOSKE, L., *et al.*, 2002).

Segundo estudos encontrados na literatura, o HCl é indicado para a pré-redução do selênio (SCHLOSKE, L., *et al.*, 2002; QIU, J., *et al.*, 2006; CASSELLA, R.J., 2002; CARRION, N., *et al.*, 2003) e para a pré-redução do arsênio pode ser usada a L-cisteína e também o HCl com uma solução pré-redutora (SPR) de ácido ascórbico e iodeto de potássio (MUSIL, S., 2008).

Neste trabalho, a pré-redução do Se foi feita pela adição de 3,0 mL de HCl 6 mol L^{-1} (VETEC Química Fina, Brasil) a uma alíquota de 3,0 mL da amostra, digerida e evaporada, e submetidos a temperatura de 80 °C por 30 minutos. A pré-redução do arsênio foi realizada adicionando-se 1,5 mL de HCl e 1,5 mL de uma solução pré-redutora (SPR) com composição de 5% de KI + 5% de ácido ascórbico a 5,0 mL de amostra e, diferentemente do Se, não houve aquecimento. Esta mistura ficou em repouso, à temperatura ambiente, por 60 minutos, sendo então, adicionados 4,5 mL de H_2O .

4.1.4.3. Curvas Analíticas

As curvas analíticas para a determinação de selênio foram preparadas a partir de um padrão inorgânico de Se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e todos os pontos (0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram submetidos ao processo de pré-redução. As curvas analíticas utilizadas na determinação de arsênio foram preparadas com padrão inorgânico de As 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os pontos (0; 0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1,0 e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) também foram submetidos à etapa de pré-redução.

4.1.4.4. Condições operacionais

A tabela 11 lista os parâmetros operacionais e seus valores empregados na determinação de Se e As por geração de hidreto.

Tabela 11: Parâmetros operacionais do ICP-MS (ELAN DRC II)

Potência	1300 W
Vazão do gás de nebulização	1,15 L min ⁻¹
Vazão de gás auxiliar	1,1 L min ⁻¹
Vazão do HNO ₃	7,5 mL min ⁻¹
Vazão do NaBH ₄	5,0 mL min ⁻¹