

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL, BIODIESEL E
ÓLEO LUBRIFICANTE USANDO ICP OES E ICP-MS**

Renata Stábile Amais*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista: FAPESP**

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A481dd Amais, Renata Stábile.
Desenvolvimento de procedimentos para a determinação de enxofre em diesel, biodiesel e óleo lubrificante usando ICP OES e ICP-MS / Renata Stábile Amais. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
130 f.

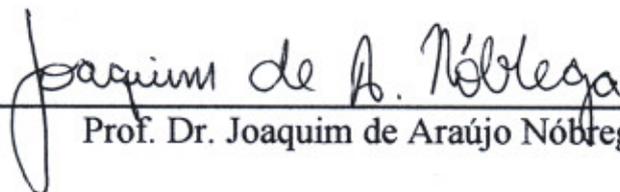
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

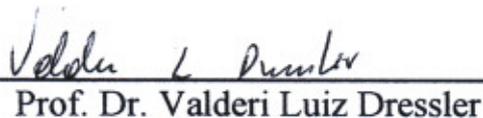
1. Química analítica. 2. Enxofre. 3. ICP-OES. 4. ICP-MS. 5. Biodiesel. 6. Diesel. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

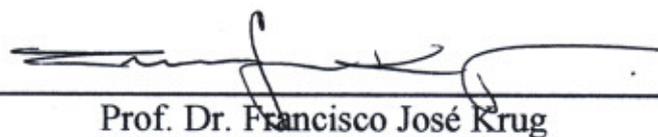
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Renata Stábile Amais**, realizada em 19 de fevereiro de 2014:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler


Dr. Amauri Antonio Menegário


Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira


Prof. Dr. Francisco José Krug

*“Seja a mudança que
você quer ver no mundo.”*

Dalai Lama

*Dedico este trabalho a minha família,
por não medirem esforços para a
minha formação e me apoiarem
sempre.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as oportunidades a mim oferecidas e pela força para superar todas as dificuldades enfrentadas.

Agradeço ao Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega pela real orientação, dedicação ao trabalho, discussões, exemplo de profissionalismo e ética, amizade e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. George L. Donati, por todos os ensinamentos, ideias, discussões, amizade e parceria ao longo dos dois anos que trabalhamos juntos.

Ao Dr. Marcos R. Monteiro pela parceria estabelecida e pelo fornecimento das amostras de biodiesel e diesel e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar), onde parte deste trabalho foi desenvolvida.

À Dra. Ana Rita A. Nogueira e ao Prof. Dr. Edenir R. Pereira-Filho pelas sugestões durante as reuniões de grupo.

Aos amigos e colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) pelo companheirismo, amizade e troca de experiências. E também aos ex-GAIA com os quais eu tive o prazer de conviver.

Ao Dr. Ralph Sturgeon por possibilitar meu estágio no NIST pelo contato com os Drs. Steve Wise e Gregory Turk (NIST).

Aos Drs. Stephen E. Long, Steven J. Christopher, Clay W. Davis e Yoana Nuevo-Ordonez pelos ensinamentos e receptividade durante meu estágio no NIST.

À Dra. Daniela Schiavo por todas as dicas e ensinamentos com o ICP-MS/MS.

Aos meus pais, Sérgio e Silvana, minha irmã Débora e minha avó Osória por compreenderem minha ausência em momentos muito importantes na vida deles.

Ao Luis, pelo apoio e paciência dispensados em momentos tão decisivos da minha formação, em especial durante o estágio no exterior.

Aos colegas do Departamento de Química pela alegria compartilhada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado no país (processo nº 2010/17387-7), bolsa de estágio e pesquisa no exterior (processo nº 2012/00920-0) e recursos recebidos no âmbito de projetos de auxílio à pesquisa (Processos 2006/59083-9).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química por terem contribuído com minha formação acadêmica.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciani pelo atendimento e ajuda.

Aos membros da banca pelas correções e sugestões.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sinceramente,
muito obrigada.

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| BEC | Concentração equivalente ao sinal de fundo (Background equivalent concentration) |
| CCD | Dispositivo de carga acoplada (Charge coupled device) |
| CRM | Material de referência certificado (Certified reference material) |
| D.O.U. | Diário Oficial da União |
| ETV | Vaporização eletrotérmica (Electrothermal vaporization) |
| EPA | Agência Americana de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency) |
| HDS | Hidrodessulfurização (Hydrodesulfurization) |
| ICP | Plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma) |
| ICP OES | Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) |
| ICP-MS | Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry) |
| ICP-MS/MS | Espectrometria de massa com configuração tandem e plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry) |
| ICP-QMS | Espectrometria de massa quadrupolar com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry) |
| ID | Diluição isotópica (Isotope dilution) |
| IFS | Padrão de interferência (Interference standard) |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry) |
| LOD | Limite de detecção (Limit of detection) |
| LOQ | Limite de quantificação (Limit of quantification) |
| LSD | Diesel com baixo teor de enxofre (Low sulfur diesel) |
| m/z | Razão massa/carga |
| NIST | Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology) |
| ORS | Sistema de reação octapolar (Octapole reaction system) |

| | |
|------------------|---|
| PFA | Perfluoroacetato (perfluoroacetate) |
| PTFE | Politetrafluoretileno (Polytetrafluoroethylene) |
| PRESS | Soma dos quadrados dos erros residuais previstos (Predicted residual error sum of squares) |
| RMSEP | Raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros residuais previstos (Root mean squared error of prediction) |
| RSD | Desvio padrão relativo (Relative standard deviation) |
| SBR | Razão sinal analítico / sinal de fundo (Signal-to-background ratio) |
| SF-ICP-MS | Espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado |
| TIMS | Espectrometria de massa com ionização térmica (Thermal ionization mass spectrometry) |
| ULSD | Diesel com teor ultrabaixo de enxofre (Ultra low sulfur diesel) |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------|--|----|
| TABELA 3.1.1 | Métodos e estratégias de preparo de amostras usadas para a determinação total de S em combustíveis. | 14 |
| TABELA 4.3.1 | Condições de operação do instrumento de ICP OES para a determinação de enxofre em digeridos ácidos de biodiesel, diesel B5 e óleo lubrificante. | 23 |
| TABELA 4.4.1 | Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão de amostra de biodiesel segundo recomendação do fabricante. | 25 |
| TABELA 4.4.2 | Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão de amostra de biodiesel. | 26 |
| TABELA 4.4.3 | Composição dos experimentos de digestão em forno de micro-ondas com cavidade. | 27 |
| TABELA 4.4.4 | Teores de carbono dissolvido e acidez residual dos digeridos sob diferentes condições ácidas. | 27 |
| TABELA 4.4.5 | Avaliação da exatidão do procedimento de digestão para a determinação de enxofre por ICP OES (teores médios \pm desvio padrão, $n = 3$). | 29 |
| TABELA 4.4.6 | Valores de BEC e limites de detecção para S em digeridos de biodiesel. | 30 |
| TABELA 5.3.1 | Condições de operação do instrumento de ICP OES para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel. ... | 34 |
| TABELA 5.3.2 | Linhas de emissão usadas na estratégia de somatório de múltiplas linhas de emissão. | 37 |
| TABELA 5.4.1 | Parâmetros de desempenho analítico do procedimento proposto. | 39 |
| TABELA 5.4.2 | Limites de detecção, PRESS e RMSEP para as linhas e as combinações das linhas de emissão de S. | 39 |
| TABELA 5.4.3 | Experimento de adição e recuperação para a amostra C. | 40 |
| TABELA 5.4.4 | Avaliação da exatidão com diferentes volumes de amostras. | 41 |
| TABELA 5.4.5 | Determinação de enxofre em amostras de biodiesel. | 42 |
| TABELA 6.3.1 | Condições de operação do instrumento de ICP-QMS. | 48 |

| | | |
|--------------|--|----|
| TABELA 6.4.1 | Efeito do IFS sobre a exatidão na determinação de enxofre em biodiesel e óleo lubrificante. Valores expressos como a média \pm desvio padrão (n = 3). | 52 |
| TABELA 6.4.2 | Desempenho analítico do ICP-QMS para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel usando o método do IFS. | 57 |
| TABELA 7.3.1 | Condições de operação do instrumento de ICP-QMS empregadas tanto no modo padrão de operação quanto para a determinação de óxidos. | 61 |
| TABELA 7.3.2 | Programa de aquecimento do forno de micro-ondas empregado para digestão ácida das amostras. | 63 |
| TABELA 7.4.1 | Comparação da sensibilidade de ICP-QMS em modo de operação padrão e para a determinação de óxidos com e sem o emprego do método IFS. | 65 |
| TABELA 7.4.2 | Exatidão do método de monitoramento do óxido de S para determinações em amostras de combustível por ICP-QMS. . | 70 |
| TABELA 8.4.1 | Condições operacionais do instrumento de SF-ICP-MS em modo de alta resolução. | 75 |
| TABELA 8.4.2 | Espécies monitoradas e a respectiva janela de massa espectral. | 76 |
| TABELA 8.5.1 | Recuperações de $^{39}\text{K}^+$ obtidas experimentalmente e estimadas para um ICP-QMS. Os valores estimados foram obtidos a partir da Equação 2. As intensidades de sinal dos íons $^{38}\text{ArH}^+$ e $^{39}\text{K}^+$, monitoradas por SF-ICP-MS em modo de alta resolução, e os sinais foram somados para simular determinação em ICP-QMS (baixa resolução) na m/z 39. | 89 |
| TABELA 8.5.2 | Razões entre as intensidades de sinal do analito (I_A) e do sinal do interferente (I_I) e variações entra as soluções de referência e solução da amostra contendo K. | 89 |
| TABELA 9.3.1 | Condições de operação do instrumento de SF-ICP-MS em modo de média resolução. | 97 |
| TABELA 9.3.2 | Amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho (teores médios \pm incerteza de medição expandida). | 98 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| TABELA 9.4.3 | Determinação de enxofre em materiais de referência certificados empregando solução de HNO_3 diluída associada à digestão assistida por radiação micro-ondas. Os valores estão expressos como a média \pm incerteza expandida. | 103 |
| TABELA 9.4.4 | Determinação de enxofre em 8 frascos de amostras do SRM 2723b. | 104 |
| TABELA 9.4.5 | Incertezas associadas aos componentes individuais de fontes de erro de medição na determinação de enxofre usando o método da diluição isotópica e SF-ICP-MS. | 105 |
| TABELA 10.3.1 | Condições de operação do instrumento de ICP-MS/MS. | 111 |
| TABELA 10.4.1 | Limites de detecção e sensibilidades para determinação de S em diferentes vazões de O_2 introduzidas no sistema ORS no modo MS/MS. | 115 |
| TABELA 10.4.2 | Determinação de S em óleo lubrificante (SRM 1848) usando ICP-MS/MS (média \pm desvio padrão, $n = 3$). | 115 |
| TABELA 10.4.3 | Determinação de S em materiais de referência certificados de biodiesel e diesel usando ICP-MS/MS e vazão de O_2 a $0,75 \text{ mL min}^{-1}$ | 116 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------|---|----|
| FIGURA 1.2.1 | Diagrama esquemático e cronológico da restrição legislativa da concentração de enxofre máxima em diesel e dos desenvolvimentos instrumentais em ICP-MS. | 7 |
| FIGURA 6.4.1 | Intensidades de sinal para solução de amostra e solução de referência contendo a mesma concentração que a amostra sem correção do método IFS (A) e após a correção por $^{36}\text{Ar}^+$ (B). | 53 |
| FIGURA 6.4.2 | Representação da correção do sinal de $^{34}\text{S}^+$ por $^{38}\text{Ar}^+$ (IFS) para solução de amostra e solução de referência contendo a mesma concentração de S que a amostra sem correção por método IFS (A) e após a correção por $^{34}\text{Ar}^+$ (B). | 54 |
| FIGURA 6.4.3 | Variação da intensidade de sinal de fundo observada em microemulsões na m/z 32 (A) e 34 (B). | 55 |
| FIGURA 6.4.4 | Intensidade de sinal de fundo normalizada para diferentes meios e determinado com e sem correção pelo método IFS para m/z 34 (A) e m/z 32 (B). | 56 |
| FIGURA 7.4.1 | Efeitos de interferência de P ($^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$) sobre $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ determinado por ICP-QMS. Intensidades de sinal na m/z 48 em soluções contendo 1 mg L ⁻¹ de S e contendo 0, 1, 2, 10, ou 50 mg L ⁻¹ de P. | 67 |
| FIGURA 7.4.2 | Efeitos do emprego do método IFS na exatidão do ICP-QMS para as determinações de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ na m/z 48. Intensidades relativas para soluções contendo 1,0 mg L ⁻¹ de S e 0, 1, 2, 10, ou 50 mg L ⁻¹ de P. (A) Razão sinal analítico / $^{36}\text{Ar}^+$. (B) Razão sinal analítico / $^{36}\text{ArH}^+$. (C) Razão sinal analítico / $^{38}\text{Ar}^+$ | 68 |
| FIGURA 8.5.1 | Representação do comportamento do íon interferente $^{38}\text{ArH}^+$ e das espécies IFS ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$) introduzindo-se solução de referência de K em HNO ₃ 1% v/v (branco, 1, 5, 20 e 50 µg L ⁻¹ - replicatas 1, 3, 5, 7 e 9, respectivamente) e SRM 1643e diluído em HNO ₃ 1% v/v para obter | |

| | | |
|--------------|---|----|
| | concentração de K final de 0, 1, 5, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6, 8 e 10, respectivamente). | 78 |
| FIGURA 8.5.2 | Perfil da intensidade de sinal de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ comparado com espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) introduzindo-se solução de referência de As em HCl 1% v/v (branco, 1, 5 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ - replicatas 1, 3, 5 e 7, respectivamente) e SRM 1643e diluído em HCl 1% v/v para concentração final de As de 0, 1, 5 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6 e 8, respectivamente). | 80 |
| FIGURA 8.5.3 | Somatório das intensidades de sinal de $^{75}\text{As}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ obtidas para solução de referência de As em HCl 1% v/v (1, 5, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) e para SRM 1643e diluído em HCl 1% v/v para concentração final de As igual a 1, 5, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (A) comparado com os resultados obtidos com a correção usando o método IFS com as espécies $^{36}\text{Ar}^+$ (B), $^{36}\text{ArH}^+$ (C) e $^{38}\text{Ar}^+$ (D). | 82 |
| FIGURA 8.5.4 | Perfil do somatório da intensidade de sinal dos íons interferentes ($^{14}\text{N}_2^+ + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$) e espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) obtidas em SF-ICP-MS introduzindo-se solução de referência de Si em HNO_3 1% v/v (0, 20, 50, 100, 200 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ - replicatas 1, 3, 5, 7, 9 e 11, respectivamente) e água de torneira em HNO_3 1% v/v (0,1:10) contendo concentração de Si iguais a 0, 20, 50, 100, 200 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6, 8, 10 e 12, respectivamente). | 84 |
| FIGURA 8.5.5 | Perfil das intensidades de sinal do íon interferente $^{16}\text{O}_2^+$ e espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) obtidas em SF-ICP-MS introduzindo-se solução de referência de S em HNO_3 1% v/v (0,5, 1, 5, 10 e 50 mg L^{-1} - replicatas 1, 3, 5, 7 e 9, respectivamente) e água de torneira diluída em HNO_3 1% v/v (0,1:10) contendo S em concentração final de 0,5, 1, 5, 10 e 50 mg L^{-1} (replicatas 2, 4, 6, 8 e 10, respectivamente). | 86 |
| FIGURA 9.4.1 | Espectro de massa em modo de média resolução na região | |

| | | |
|---------------|---|-----|
| | da m/z 33. | 100 |
| FIGURA 9.4.2 | Concentração de enxofre determinada em SRM 2723a após digestão ácida empregando 14 mol L ⁻¹ (n = 3) e 7 mol L ⁻¹ (n = 6) de HNO ₃ . Os dados estão apresentados como a média ± incerteza expandida. | 103 |
| FIGURA 10.1.1 | Representação esquemática da determinação de enxofre no modo MS/MS (figura cedida pela Agilent Technologies). | 110 |

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL, BIODIESEL E ÓLEO LUBRIFICANTE USANDO ICP OES E ICP-MS

Desde 1990 alguns aspectos ambientais e de saúde pública tem motivado a redução dos teores máximos de enxofre permitidos nos combustíveis, tais como diesel e biodiesel, por diferentes agências governamentais. O foco deste estudo foi o desenvolvimento de estratégias de preparo de amostras de combustíveis e determinação de enxofre usando técnicas espectroanalíticas com plasma indutivamente acoplado, tanto a espectrometria de emissão ótica (ICP OES) quanto a espectrometria de massa (ICP-MS). As dificuldades inerentes a cada uma das técnicas foram avaliadas e estratégias para superá-las foram propostas. Estudos de procedimentos de preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas com solução diluída de ácido nítrico e o preparo de microemulsões foram conduzidos para posteriores determinações de S em ICP OES. A estratégia de somatório de sinais de múltiplas linhas de emissão duplicou a sensibilidade para a determinação de enxofre por ICP OES e o limite de detecção instrumental para a combinação de linhas de emissão de S I 181,972 nm e S I 180,669 nm foi de 0,42 mg L⁻¹. O método do padrão de interferência (IFS) foi proposto e minuciosamente investigado para superar as interferências poliatômicas em determinações de enxofre por ICP-MS com instrumento de baixa resolução. Adotando-se essa estratégia obteve-se exatidão para as determinações de enxofre por ICP-QMS sem qualquer modificação instrumental ou introdução de gases de reação ou colisão. Recuperações que variaram de 92,6 a 99,7 % foram observadas para determinações de S em CRM de óleo lubrificante e experimentos de adição e recuperação em biodiesel usando o isótopo ³⁶Ar⁺ como IFS. Evidências sobre o princípio, a potencialidade e limitações do método IFS foram investigadas em condições de alta resolução por ICP-MS com analisador de massa com setor eletromagnético (SF-ICP-MS) e a hipótese de que as espécies poliatômicas interferentes e IFS (³⁶Ar⁺, ³⁶ArH⁺ e ³⁸Ar⁺) sofrem similares variações no plasma foi confirmada. Instrumentos com arranjos mais avançados como o SF-ICP-MS em modo de média resolução e ICP-MS com configuração tandem (ICP-MS/MS) também foram avaliados para a determinação de S em

biodiesel, diesel e óleo lubrificante. Sob condições otimizadas, os limites de detecção instrumental para a determinação de S via $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ em ICP-MS/MS foram 0,33 e 0,78 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e recuperações de 102 a 113 % foram observadas para determinação de S em CRMs de biodiesel, diesel e óleo lubrificante. A associação do preparo de amostras empregando digestão ácida assistida por radiação micro-ondas usando solução diluída de ácido nítrico, determinação em SF-ICP-MS e o método da diluição isotópica possibilitou a proposição do valor de concentração de enxofre igual a $9,06 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ em material candidato a material de referência certificado de diesel.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR DETERMINATION OF SULFUR IN DIESEL, BIODIESEL AND LUBRICATING OIL USING ICP OES AND ICP-MS.

Since 1990 concerns about environmental and public health have stimulated the restrictions of maximum sulfur content in fuels allowed by legislation, especially in diesel and biodiesel, by several governmental agencies. The focus of this thesis was the development of sample preparation strategies for fuels and the determination of sulfur using inductively coupled plasma techniques, such as optical emission spectrometry (ICP OES) and mass spectrometry (ICP-MS). Difficulties associated to each technique were evaluated and strategies to overcome them were proposed. Studies on sample preparation based on microwave-assisted heating in closed vessels using diluted nitric acid solution and microemulsions were carried out for further S determination by ICP OES. The strategy of summation of the intensities of multiple sulfur emission lines allowed for 2-fold higher sensitivity for S determination by ICP OES and the instrumental limit of detection for S I 181,972 nm and S I 180,669 nm emission lines combination was 0.42 mg L^{-1} . The interference standard method (IFS) was proposed and thoroughly evaluated to overcome polyatomic interferences on sulfur determinations by low-resolution ICP-MS. Applying this strategy the accuracy for S determination by ICP-QMS was achieved without any instrumental modification or introduction of reaction or collision gases. Recoveries from 92.6 to 99.7 % were obtained for S determination in lubricating oil CRM and addition and recovery experiments in biodiesel by using the isotope $^{36}\text{Ar}^+$ as IFS. Evidences of principle, potentialities and limitations of IFS method were investigated using a double focused sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (SF-ICP-MS). The hypothesis that polyatomic interfering ions and IFS species ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ and $^{38}\text{Ar}^+$) experience similar fluctuations in plasma was confirmed. More advanced instrumental arrangements, such as SF-ICP-MS and tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS), were also evaluated for sulfur determination in fuels. Under optimized conditions, instrumental limits of detection for S determination via $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ and $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ by ICP-MS/MS were 0.33 and $0.78 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, and recoveries from 102 to 113 % were obtained for S determination in

biodiesel, diesel and lubricating oil CRMs. The combination of sample preparation employing microwave-assisted acid digestion with diluted nitric acid, determination by SF-ICP-MS and isotope dilution method allowed the determination of a total S concentration of $9.06 \pm 0.13 \mu\text{g g}^{-1}$ in a diesel sample candidate to certified reference material.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - Considerações sobre o biodiesel | 2 |
| 1.2 - Enxofre em combustíveis e legislação | 4 |
| | |
| CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS..... | 8 |
| | |
| CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 10 |
| 3.1 - Determinação de enxofre por ICP OES | 11 |
| 3.2 - Determinação de enxofre por ICP-MS | 16 |
| | |
| CAPÍTULO 4 - PREPARO DE AMOSTRAS: DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDA | 19 |
| 4.1 - Introdução | 20 |
| 4.2 - Objetivo | 22 |
| 4.3 - Experimental..... | 22 |
| 4.4 - Resultados e discussão | 24 |
| 4.5 - Conclusões parciais | 30 |
| | |
| CAPÍTULO 5 - EMPREGO DO SOMATÓRIO DE SINAIS DE MÚLTIPLAS LINHAS DE EMISSÃO EM ICP OES PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MICROEMULSÕES DE BODIESEL | 31 |
| 5.1 - Introdução | 32 |
| 5.2 - Objetivo | 34 |
| 5.3 - Experimental | 34 |
| 5.4 - Resultados e discussão | 37 |
| 5.5 - Conclusões parciais | 43 |
| | |
| CAPÍTULO 6 - PADRÃO DE INTERFERÊNCIA APLICADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MICROEMULSÕES DE BODIESEL POR ICP-MS..... | 44 |
| 6.1 - Introdução | 45 |
| 6.2 - Objetivo | 47 |

| | |
|--|------------|
| 6.3 - Experimental | 47 |
| 6.4 - Resultados e discussão | 49 |
| 6.5 - Conclusões parciais | 57 |
| | |
| CAPÍTULO 7 - PADRÃO DE INTERFERÊNCIA (IFS) E DETECÇÃO DE ÓXIDO COMO ESTRATÉGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL, BIODIESEL E ÓLEO LUBRIFICANTE POR ICP-MS..... | 58 |
| 7.1 - Introdução | 59 |
| 7.2 - Objetivo | 60 |
| 7.3 - Experimental | 60 |
| 7.4 - Resultados e discussão | 63 |
| 7.5 - Conclusões parciais | 71 |
| | |
| CAPÍTULO 8 - MÉTODO DO PADRÃO DE INTERFERÊNCIA: EVIDÊNCIA DE PRINCÍPIO, POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES | 72 |
| 8.1 - Introdução | 73 |
| 8.2 - SF-ICP-MS | 73 |
| 8.3 - Objetivo | 74 |
| 8.4 - Experimental | 74 |
| 8.5 - Resultados e discussão | 77 |
| 8.6 - Conclusões parciais | 92 |
| | |
| CAPÍTULO 9 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ICP-MS ANALISADOR DE MASSA COM SETOR ELETROMAGNÉTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL E BIODIESEL | 93 |
| 9.1 - Introdução | 94 |
| 9.2 - Objetivo | 96 |
| 9.3 - Experimental | 96 |
| 9.4 - Resultados e discussão | 99 |
| 9.5 - Conclusões parciais | 106 |
| | |
| CAPÍTULO 10 - DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL, DIESEL E ÓLEO LUBRIFICANTE POR ICP-MS/MS..... | 108 |
| 10.1 - Introdução..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| 10.2 - Objetivo | 111 |
| 10.3 - Experimental | 111 |
| 10.4 - Resultados e discussão | 112 |
| 10.5 - Conclusões parciais | 117 |
| | |
| CAPÍTULO 11 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 118 |
| | |
| CAPÍTULO 12 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 121 |

Capítulo 1

Introdução

1 - INTRODUÇÃO

1.1 Considerações sobre biodiesel

O crescimento populacional aliado ao crescimento da urbanização, desenvolvimento tecnológico e acelerada demanda de bens de consumo favoreceu, de forma significativa, o aumento da frota de veículos e, conseqüentemente, da emissão de poluentes na atmosfera, causando graves problemas ambientais.^{1,2} Nas grandes cidades, a emissão de compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e material particulado causada pela queima de combustíveis tem papel fundamental no aumento do nível de poluição atmosférica. Assim, além de problemas ambientais, a população está diretamente exposta a elevadas concentrações de gases poluentes que aumentam a probabilidade de ocorrência de câncer, doenças respiratórias e outros problemas de saúde.³

Nesse sentido, o desenvolvimento de novas fontes de energia que sejam renováveis, econômicas e ao mesmo tempo contribuam para a diminuição dos agentes poluidores no meio ambiente é um dos mais importantes desafios do século.

A busca por combustíveis alternativos teve início muito antes da crise energética na década de 70. Em 1900, Rudolf Diesel apresentou o uso de óleo de amendoim como combustível no motor diesel em uma exposição em Paris.⁴ Entretanto, a maior restrição quanto ao uso direto de óleos vegetais como combustível é a elevada viscosidade cinemática que pode conduzir a vários problemas, como a formação de depósitos em diferentes partes do motor.⁵

Produto da transesterificação do óleo vegetal ou animal com um álcool (usualmente o metanol) na presença de catalisador (usualmente uma base), o biodiesel é uma fonte energética alternativa e consiste em uma mistura de alquil ésteres.⁶ O biodiesel pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes oleaginosas, como óleos de soja, amendoim, dendê, girassol, mamona, palma etc. e sebo animal e a escolha da matéria-prima depende principalmente da posição geográfica. Dependendo da escolha, é possível que sejam necessárias algumas mudanças no processo de produção.⁷

O biodiesel é miscível ao diesel de origem fóssil em qualquer proporção e as misturas vêm sendo bastante utilizadas em diferentes países. Uma

vantagem inerente à utilização do biodiesel como combustível é que nenhuma modificação é necessária nos motores convencionais à diesel para a utilização de misturas contendo até 20 % de biodiesel (diesel B20) e apenas pequenas modificações são necessárias para a utilização do biodiesel puro (B100).⁸

Algumas características físico-químicas do biodiesel tornam esse biocombustível atrativo para o consumo em larga escala, como a baixa viscosidade cinemática, o elevado número de cetano e o alto ponto de fulgor. A viscosidade cinemática dos óleos transesterificados (biodiesel) é uma ordem de grandeza inferior aos óleos vegetais. Essa propriedade física está relacionada com a resistência de fluido ao escoamento e afeta a pulverização do combustível no momento da injeção. Assim, a reação de transesterificação de óleos vegetais favorece o uso dessa matéria-prima como fonte de energia, uma vez que sem o procedimento citado, o uso direto de óleo vegetal é inviável.^{5,9} Por outro lado, o número de cetano é determinado pelo tempo entre a injeção de combustível nos cilindros e a ocorrência da ignição; quanto menor o tempo de retardamento, maior o número de cetano. O biodiesel apresenta elevado número de cetano devido à cadeia longa, linear e não ramificada dos ácidos graxos, que é similar aos constituintes do petrodiesel.¹⁰ Quanto ao alto ponto de fulgor do biodiesel, esse proporciona ao biocombustível maior segurança no manuseio e armazenamento.⁵

Nesse contexto, vários países tornaram obrigatória a adição de biodiesel ao diesel de origem fóssil. Atualmente, a mistura vendida nos postos combustíveis brasileiros contém 5 % de biodiesel e 95 % de diesel convencional, mistura chamada de diesel B5 e, segundo a ANP, o Brasil produziu em novembro de 2013 aproximadamente 276.904 de m³ de biodiesel, majoritariamente a partir de óleo de soja.¹¹

O biodiesel e suas misturas com o diesel têm ocupado um papel de destaque nas pesquisas acerca de fontes de energia alternativas aos combustíveis derivados de petróleo. O crescente interesse pelo biodiesel se deve principalmente à redução na emissão de gases poluentes e dependência do petróleo, por ser um combustível renovável e por incorporar em torno das pesquisas e produção aspectos econômicos, sociais e tecnológicos.¹² Um estudo realizado pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA – Environmental Protection Agency) demonstrou que a queima de diesel B20 proporcionou a redução de emissão de compostos tóxicos específicos, por exemplo, monóxido de carbono (11 %) e

hidrocarbonetos (21 %). Por outro lado, a emissão de óxidos de nitrogênio foi aumentada em 2 %.¹³

Ainda considerando os aspectos ambientais, se um combustível tiver enxofre em sua composição, durante a sua queima esse será oxidado a dióxido e/ou trióxido de enxofre. Esses óxidos podem reagir com água da atmosfera gerando ácido sulfúrico e outros compostos sulfatados, os quais contribuem para os fenômenos da chuva ácida e da formação de particulados que podem ocasionar alterações climáticas nas temperaturas regionais por dispersão da radiação solar.^{14,15} Os aspectos relacionados ao enxofre em combustíveis serão discutidos a seguir.

1.2 Enxofre em combustíveis e legislação

O enxofre está presente naturalmente no petróleo, do qual vários produtos como diesel, gasolina e querosene são extraídos e comercializados como combustíveis. No diesel, por exemplo, S existe na forma de mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e compostos heterocíclicos.^{16,17} A sua concentração varia de acordo com a fonte de petróleo, processo de craqueamento e tratamento do combustível.¹⁷ Alguns problemas ambientais e riscos para a saúde são associados à presença desse elemento nos combustíveis. Durante a combustão, compostos de S são queimados e formam óxidos (SO_x) e sulfatos particulados.¹⁸ Esse processo é a principal fonte antrópica da poluição atmosférica por compostos de enxofre e uma das principais fontes de material particulado em ambientes urbanos, após a emissão de particulados de C emitidos para a atmosfera devido a queima incompleta de combustíveis. Tem sido demonstrado na literatura que o SO_x contribui para a destruição da camada de ozônio da atmosfera, bem como para a chuva ácida e doenças respiratória crônicas.¹⁸ Em situações de baixas temperaturas, a condensação de umidade no motor pode resultar na formação de ácidos sulfurosos e sulfúrico o que provoca graves desgastes e corrosão em partes do motor.¹⁹ Além disso, os compostos de enxofre podem afetar a estabilidade dos combustíveis, levar à formação de depósitos no motor e também atuam como veneno para os catalisadores do grupo da platina, o que resulta em menor eficiência dos sistema de controle de emissões veiculares.^{20,21}

Antes da década de 1990, o teor de enxofre no diesel não era regulamentado e podia atingir valores de 3000 mg kg^{-1} ou até mesmo mais

elevados.²² Como consequência das preocupações ambientais, os Estados Unidos da América (EUA) foram o primeiro país a controlar a concentração de S em diesel. Em 1990, a EPA estabeleceu uma concentração máxima permitida de S em diesel de uso rodoviário como 2000 mg kg⁻¹. Em 1993, esse limite foi reduzido para 500 mg kg⁻¹.²³ Atualmente, a concentração total de enxofre também é regulada em biodiesel no Brasil, EUA, União Europeia e outros países. Uma representação cronológica da redução da concentração de S no diesel nos EUA, União Europeia e Brasil é mostrada na Figura 1.2.1.²³ É interessante notar que foram necessários 20 anos para reduzir drasticamente as concentrações de enxofre no diesel nos EUA. Além disso, o Brasil começou a limitar as concentrações de S em diesel apenas em 2000.

A lenta redução dos teores está relacionada com o desenvolvimento de sistemas de dessulfurização. De acordo com STANISLAU et al.,²³ a dessulfurização eficiente do diesel é um processo complexo e estabelecer formas economicamente viáveis para a produção de diesel de ultra-baixo teor de enxofre (ULSD) requer uma extensa pesquisa e investimento. A hidrodessulfurização (HDS) é um processo catalítico que utiliza condições extremas de temperatura e pressão e é o método industrial comumente utilizado para a remoção de enxofre de combustíveis.²⁴ Infelizmente, HDS não é eficaz na remoção de compostos de enxofre heterocíclicos, o que reduz a lubricidade do diesel e resulta em desgaste precoce de partes do motor.⁸⁻¹⁰ A transição de diesel comum para ULSD é um desafio técnico sendo que vários fatores, tais como a fonte e qualidade de matéria-prima, catalisadores, parâmetros do processo, as reatividades dos compostos de enxofre etc., afetam de forma significativa o grau de dessulfurização.²³⁻²⁵

Uma consequência da redução do teor de enxofre no diesel é a diminuição da lubricidade desse combustível, que é parcialmente perdida durante o processo de produção.⁵ A lubricidade é um critério importante do combustível considerando que os sistemas de injeção trabalham sob elevadas tensões e essas partes devem ser lubrificadas para evitar desgastes prematuros. De modo geral, todos os sistemas de injeção são lubrificados pelo próprio combustível, assim, a diminuição da lubricidade do diesel afetaria de modo prejudicial o sistema de injeção dos motores.^{26,27}

Por outro lado, a lubricidade ideal do combustível com baixo conteúdo de enxofre pode ser restaurada adicionando-se biodiesel. MUÑHOZ et al.²⁷

demonstraram que a adição de biodiesel ao diesel de baixo teor de enxofre (LSD) resulta em uma mistura com alto poder lubrificante, mesmo para misturas contendo baixos percentuais de biodiesel.²⁷

Em 1992, o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) dos Estados Unidos lançou o primeiro material de referência certificado (CRM) de diesel (SRM 2724) com um valor certificado para enxofre: $425 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$.^{22,28} Mais recentemente, o NIST começou a produzir CRM de diesel com concentração de enxofre tão baixa quanto $9,06 \pm 0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ (SRM 2723b). Nesse caso, as determinações de S foram efetuadas por espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXFS) e diluição isotópica em espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS).²⁸ Neste trabalho de tese será explorada a aplicação de plasma indutivamente acoplado com emissão óptica ou detecção de massa (ICP OES ou ICP-MS) para a determinação de enxofre em combustíveis, em vista das leis cada vez mais rigorosas.

Nas últimas três décadas, as técnicas de plasma indutivamente acoplado foram significativamente aperfeiçoadas com diferentes abordagens instrumentais. Como discutido por SÁNCHEZ et al.,²⁹ em um artigo de revisão recentemente publicado, ICP OES e ICP-MS tornaram-se ferramentas importantes na análise elementar de produtos de petróleo. Entretanto, a determinação de S (não metal) por ICP OES e ICP-MS não é uma tarefa fácil. A determinação de enxofre por ICP OES é dificultada devido à baixa intensidade de emissão de enxofre na região do ultravioleta ($< 200 \text{ nm}$). Por outro lado, interferências poliatômicas provenientes de solventes e gases atmosféricos prejudicam a determinação de S por ICP-MS. Apresenta-se a seguir, uma discussão sobre as técnicas de ICP OES e ICP-MS e suas aplicações para a determinação de enxofre em combustíveis. Uma síntese dessa evolução está apresentada na Figura 1.2.1.

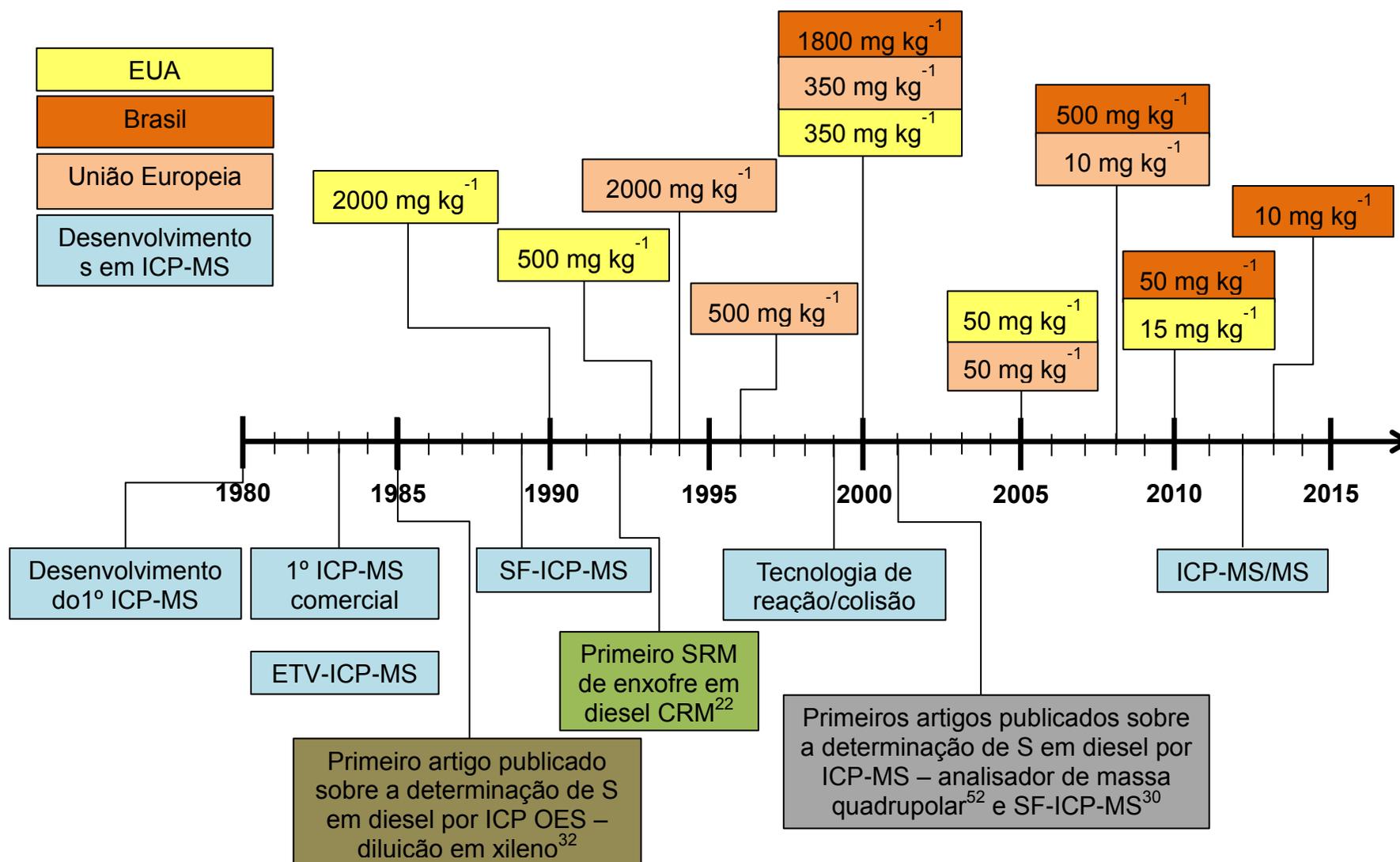


FIGURA 1.2.1 – Diagrama esquemático e cronológico da restrição legislativa da concentração de enxofre máxima em diesel e dos desenvolvimentos instrumentais em ICP-MS.

Capítulo 2

Objetivos

2 - OBJETIVOS

O objetivo desta tese de doutorado é o desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de enxofre em diesel, biodiesel e óleo lubrificante empregando as técnicas com plasma indutivamente acoplado, ICP OES e ICP-MS.

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver procedimentos de preparo de amostras que sejam facilmente aplicáveis para análises de rotina empregando plasma induzido de argônio, em especial, a análise direta com o preparo de microemulsões e a digestão assistida por radiação micro-ondas com solução de ácido nítrico diluído;
- Avaliar o desempenho de ICP OES para a determinação de S considerando diferentes procedimentos de preparo de amostras de biodiesel e suas misturas;
- Investigar a potencialidade de estratégias usando modificações instrumentais ou não instrumentais para superar as interferências poliatômicas na determinação de S por ICP-MS.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A determinação de enxofre em baixas concentrações ainda é um desafio em química analítica. A visão geral apresentada a seguir mostra a correlação entre aperfeiçoamentos instrumentais e regulamentações mais rigorosas. Em alguns casos é difícil apontar qual ação ocorreu primeiro, mas os estudos para a inovação de instrumentos e impactos no meio ambiente e na saúde e as respectivas legislações que restringem os níveis máximos de substâncias químicas em diferentes produtos estão intimamente ligados. Como discutido a seguir, aperfeiçoamentos no preparo de amostras e instrumentos têm contribuído para minimizar interferências de matriz e espectrais, possibilitando a determinação de S em concentrações cada vez mais baixas por ICP OES e ICP-MS.

3.1 Determinação de enxofre por ICP OES

O primeiro relato sobre o emprego do plasma induzido de argônio como fonte de excitação de átomos e medidas de emissão óptica foi publicado em 1964 e o primeiro instrumento comercial de ICP OES foi lançado em 1974.^{30,31} Atualmente, ICP OES é uma técnica multielementar bem estabelecida e é uma alternativa interessante na análise de rotina de combustíveis devido ao menor custo, quando comparado ao ICP-MS, e robustez. KIRKBRIGHT et al.³² foram os primeiros a investigar as principais linhas de emissão de enxofre na região ultravioleta (UV), ou seja, 180,73, 182,04 e 182,63 nm.³² Devido à absorção de CO₂ nessa região do espectro eletromagnético, todos os instrumentos de ICP OES modernos apresentam um sistema de purga do espectrômetro com um gás inerte (Ar ou N₂).

Antes da década de 1990, poucos trabalhos haviam estudado a determinação de S em combustíveis de petróleo. Em 1985, FABEC E RUSCHAK discutiram as dificuldades da introdução de soluções orgânicas em um ICP OES, mais especificadamente soluções de óleo cru de petróleo e seus derivados diluídos em xileno.³³ Esses autores enfatizaram a importância do uso de sistema de introdução da amostra compatíveis com soluções orgânicas e a manutenção da tocha de quartzo a fim de evitar efeitos de memória e remover depósitos de carbono. Eles também usaram óleo mineral nas soluções analíticas de calibração para minimizar as diferenças de viscosidade das soluções de calibração e das amostras. Nos primeiros estudos para avaliar em quais compostos o S está ligado

em produtos de petróleo, foram utilizados a cromatografia líquida de exclusão por tamanho acoplada ao ICP OES para determinar a distribuição de tamanho molecular dos compostos que continham enxofre.^{34,35}

O preparo de amostras combustíveis baseado na decomposição oxidativa é geralmente a alternativa mais eficaz para evitar os efeitos da matriz associados à introdução de solventes orgânicos em ICP OES. Devido à formação de espécies voláteis de S durante a digestão das amostras, os processos mais bem sucedidos baseiam-se em recipientes fechados. Nesse caso, a digestão assistida por radiação micro-ondas é uma das melhores alternativas devido ao seu rápido aquecimento localizado, eficiência de decomposição a elevadas temperaturas e menor propensão para a contaminação e perdas do analito.³⁶ Para determinações de S por ICP OES em petróleo, diesel, biodiesel e óleo residual, uma mistura de 4 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 2 mL de H₂O foi empregada para digestões assistidas por micro-ondas em recipiente fechado.³⁷ Segundo os autores, o teor residual de carbono de 3 a 9 % m/m foi observado nos digeridos ácidos e a determinação de S foi precisa e exata. Uma segunda alternativa simples e rápida de preparo de amostras é a combustão. MIRILLO et al.³⁸ avaliaram o desempenho de uma bomba de combustão de oxigênio na decomposição de óleo cru de petróleo, óleo lubrificante, asfalto, entre outros materiais correlatos, antes da determinação de enxofre por ICP OES. Nesse caso, os padrões aquosos de calibração podem ser utilizados e não é necessária a padronização interna ou sistema especial de introdução de amostras. A estratégia da combustão também foi usada por GENG et al.³⁹ no preparo de amostras de carvão usando um frasco de oxigênio e uma solução absorvente de H₂O₂. Segundo os autores, as principais vantagens dessa estratégia são a simplicidade, facilidade de operação e minimização de perdas de analitos por volatilização. Descrita pela primeira vez em 2004,⁴⁰ a combustão induzida por micro-ondas (MIC) foi proposta com sucesso para decompor amostras complexas, tais como coque de petróleo,⁴¹ óleo bruto extra- pesado,⁴² resíduos de destilação de petróleo bruto⁴³ para a posterior determinação de S por ICP OES. Considerando-se a eficiência na decomposição de amostras com altos teores de carbono e a resistência às altas pressões dos frascos fechados, MIC pode ser considerado o método de preparo de amostras mais adequado para a determinação de S em produtos de petróleo de difícil decomposição.

Devido à robustez do ICP OES, a simplificação da etapa de preparo de amostras pode ser uma alternativa viável no caso de amostras combustíveis de mais fácil decomposição, tais como diesel biodiesel e gasolina. Por exemplo, a simples diluição de biodiesel em etanol ou n-propanol foi descrito por CHAVES et al.⁴⁴ Uma câmara de nebulização refrigerada (-5 °C) foi utilizada para reduzir a quantidade de solvente orgânico que chega até o plasma e, segundo os autores, não foi necessária a introdução de gás oxigênio para estabilizar o plasma. Além disso, a emissão de sinal de fundo na região do ultravioleta foi corrigida automaticamente pelo programa de controle do ICP OES. Uma alternativa à diluição da amostra em solvente orgânico e à decomposição total das amostras é o preparo de emulsão e microemulsão. A microemulsão, assim como a emulsão, implica na homogeneização da amostra oleosa com uma fase aquosa obtida com a adição de surfactante e/ou um co-solvente, geralmente um álcool de baixa massa molar.⁴⁵ A microemulsão difere da emulsão por apresentar estabilidade termodinâmica e transparência, uma vez que as estruturas formadas são bastante diferentes e o domínio aquoso apresentado pela microemulsão é menor do que o apresentado pelas emulsões.⁴⁵ O preparo de emulsificação de óleo cru de petróleo,⁴⁶ gasolina, querosene e diesel⁴⁷ foi efetuado para a determinação de enxofre por ICP OES, e no trabalho de SANTELLI et al. demonstrou-se a necessidade da introdução de gás O₂ na composição do gás do plasma para minimizar as emissões de sinal de fundo e formação de depósitos de compostos de carbono na tocha ou no sistema da pré-ótica do instrumento.⁴⁷

A Tabela 3.1.1 resume os procedimentos analíticos utilizando ICP OES e ICP-MS e para a determinação de enxofre em combustíveis. A partir dos trabalhos aqui citados, pode-se concluir que, em geral, os principais parâmetros que afetam a precisão e a sensibilidade em determinações de S por ICP OES estão relacionados com as etapas de preparo de amostras e o sistema de introdução de amostra.

TABELA 3.1.1 – Métodos e estratégias de preparo de amostras usadas para a determinação de S em combustíveis.

| Método | Amostra | Preparo de amostras | Ano | Ref. |
|-------------|---------------------------------|---|------|------|
| ICP OES | Óleo cru e produtos de petróleo | Diluição em xileno | 1985 | 33 |
| ICP OES | Óleo cru e produtos de petróleo | Combustão em bomba Parr | 1993 | 38 |
| ICP OES | Óleo cru de petróleo | Preparo de emulsão | 1994 | 46 |
| ICP-HRMS | Diesel | Digestão assistida por micro-ondas; diluição isotópica; Si usado para correção de variações de razões isotópicas naturais | 2001 | 30 |
| ETV-ICP-MS | Diesel e coque de petróleo | Digestão usando tubo Carius | 2001 | 52 |
| ICP-HRMS | Gasolina e diesel | Preparo de microemulsão e digestão assistida por radiação micro-ondas; DIHEN | 2004 | 62 |
| ICP-HRMS | Gasolina e diesel | Digestão assistida por radiação micro-ondas; diluição isotópica | 2005 | 63 |
| LA-ICP-HRMS | Diesel e gasolina | Ablação por laser; diluição isotópica | 2005 | 15 |
| ICP OES | Diesel | Digestão sob alta pressão (HPA) | 2006 | 65 |
| ICP-MS | Biodiesel | Diluição em querosene; sistema de reação de octapolo | 2007 | 54 |
| LA-ICP-HRMS | Carvão | Ablação por laser; diluição isotópica | 2007 | 65 |
| CG-ICP-MS | Produtos de petróleo | Análise direta | 2008 | 60 |
| ICP OES | Carvão | Combustão com frasco de oxigênio | 2008 | 39 |
| ICP OES | Coque de petróleo | Combustão induzida por radiação micro-ondas | 2008 | 41 |

TABELA 3.1.1 – Métodos e estratégias de preparo de amostras usadas para a determinação de S em combustíveis. *cont.*

| Método | Amostra | Preparo de amostras | Ano | Ref. |
|-----------|---|---|------|------|
| ICP OES | Gasolina, querosene e diesel | Preparo de emulsão | 2008 | 47 |
| ICP OES | Óleo cru de petróleo e carvão | Combustão induzida por radiação micro-ondas | 2009 | 42 |
| ICP OES | Resíduo de destilação de óleo cru de petróleo | Combustão induzida por radiação micro-ondas | 2009 | 43 |
| TV-ICP-MS | Produtos de petróleo | Análise direta; diluição isotópica | 2009 | 59 |
| ICP OES | Produtos de petróleo | Digestão assistida por radiação micro-ondas | 2011 | 37 |
| ICP OES* | Biodiesel | Preparo de microemulsão; somatório das intensidades de múltiplas linhas de emissão | 2011 | 67 |
| ICP OES | Biodiesel | Diluição em etanol ou n-propanol; câmara de nebulização refrigerada | 2011 | 44 |
| ICP-MS* | Biodiesel e diesel | Digestão assistida por radiação micro-ondas usando HNO ₃ diluído; método IFS e condição de plasma frio | 2012 | 68 |
| MC-ICP-MS | Diesel | Diluição em etanol; diluição isotópica; ³³ S enriquecido e uso de padrão interno | 2012 | 66 |
| ICP-MS* | Biodiesel | Preparo de microemulsão; método IFS | 2012 | 69 |
| ICP-MS/MS | Biodiesel | Diluição em etanol; diluição isotópica | 2013 | 58 |

* Trabalhos discutidos nesta tese de doutorado.

3.2 Determinação de enxofre por ICP-MS

O acoplamento entre fonte de plasma indutivo e um analisador de massa quadrupolar foi descrito primeiramente por Houk e colaboradores em 1980⁴⁸ e o primeiro protótipo comercial foi disponibilizado em 1983 pela Sciex, atual Perkin-Elmer Sciex. Esse acoplamento tornou-se possível apenas após o desenvolvimento da interface constituída de dois cones, cone de amostragem e skimmer, entre o plasma induzido à pressão atmosférica e o espectrômetro de massas situado em um ambiente de alto vácuo.⁴⁹

Com o desenvolvimento da técnica e a evolução nas configurações dos equipamentos, tornou-se claro a aplicabilidade em diversos desafios analíticos. No entanto, algumas limitações causadas por íons poliatômicos interferentes e as dificuldades relacionadas com matrizes de amostras complexas prejudicam algumas determinações em ICP-MS. No caso do enxofre, as razões massa/carga (m/z) de seus principais isótopos $^{32}\text{S}^+$ (95,02%) e $^{34}\text{S}^+$ (4,21 %) sobrepõem-se com as m/z de alguns íons poliatômicos formados no plasma, e.g. $^{16}\text{O}_2^+$, $(^{16}\text{OH})_2^+$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ e $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$, comprometendo a exatidão, sensibilidade e precisão.⁵⁰⁻⁵²

Várias estratégias têm sido propostas para superar essas limitações. YU et al.,⁵² por exemplo, avaliaram do uso de vaporização eletrotérmica acoplada ao ICP-MS como uma estratégia para minimizar as interferências poliatômicos de oxigênio causada pela introdução de solventes para o plasma, inclusive água. Embora o sinal de fundo tenha sido significativamente reduzido, a determinação de S com exatidão em diesel só foi possível usando o método da diluição isotópica (ID) e introdução de 5 % de N_2 no plasma de argônio. Nesse caso, o gás N_2 diminuiu a disponibilidade de oxigênio, o que possibilitou atingir um limite de detecção (LOD) tão baixo quanto $4 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Os marcos na evolução do ICP-MS para contornar ou corrigir as interferências espectrais estão também apresentados na Figura 1.2.1 (capítulo 1). O interesse em determinar S nos combustíveis por ICP-MS e o consequente desenvolvimento de estratégias mais eficientes de minimização de interferências foi acelerado após o estabelecimento de normas regulamentadoras mais rígidas pelos EUA e União Europeia. Celas de reação e colisão, por exemplo, foram introduzidas no final de 1990. Duas abordagens principais são usadas para rejeitar os íons indesejados: discriminação por energia cinética ou discriminação decorrente de processo reacional.⁵³ A discriminação por energia cinética utilizando o gás Xe

viabilizou a determinação de S em biodiesel e a obtenção de um LOD de 0,029 mg kg⁻¹ de S.⁵⁴ De acordo com os autores, uma vazão de 0,54 mL min⁻¹ de gás Xe em um sistema com octapolo é suficiente para remover interferências causadas por O₂. A introdução do gás Xe possibilita a diferenciação das energias cinéticas dos íons interferentes e dos íons do analito.⁵⁴ A estratégia de discriminação decorrente de processo reacional utilizando cela dinâmica de reação (DRC) também é eficaz na determinação de S. A pressurização de uma cela DRC com gás O₂ possibilita a reação de S com O₂ formando SO e, posteriormente, a determinação de S é efetuada monitorando-se as m/z 48 ou 50 (³²S¹⁶O⁺ e ³⁴S¹⁶O⁺) no lugar de 32 ou 34 (³²S⁺ e ³⁴S⁺). Assim, o sinal analítico é monitorado em uma região de m/z menos afetada por interferências espectrais.^{53,55-57} Apesar da viabilidade dessa abordagem, não há aplicações para determinação S em produtos de petróleo descrita na literatura.

Mais recentemente, o instrumento ICP-MS/MS tornou-se comercialmente disponível. Esse equipamento apresenta uma cela de reação/colisão contendo um octopolo (ORS) em seu interior localizado entre dois analisadores de massa do tipo quadrupolo. O primeiro quadrupolo (Q1) atua como um filtro de massa e seleciona apenas as razões massa/carga dos analitos de interesse. Por exemplo, para a determinação de S as razões m/z 32 e 34 seriam selecionadas em Q1 e, então, apenas os íons positivos com essas razões massa/carga entram na cela ORS. Ou seja, tanto os isótopos do analito quanto espécies poliatômicas que apresentem m/z igual a 32 e 34 atravessam o Q1. No segundo quadrupolo é então selecionada a m/z do produto reacional que será direcionada até o detector. BALCAEN et al.⁵⁸ avaliaram o ICP-MS/MS combinado com o método de diluição isotópica para determinação de níveis traço de enxofre em amostras de biodiesel diluídas em etanol.⁵⁸ Gás oxigênio foi introduzido na cela ORS e LODs de 5, 4 e 7 mg kg⁻¹ foram obtidos ao partir do monitoramento de ³²S¹⁶O⁺, ³³S¹⁶O⁺ e ³⁴S¹⁶O⁺, respectivamente.

Em 2009, HEILMANN e HEUMANN avaliaram a determinação de S em produtos de petróleo usando um instrumento com analisador de massa quadrupolar sem a tecnologia de reação e colisão.⁵⁹ Nesse trabalho, diluição isotópica com dibenzotiofeno com ³⁴S enriquecido foi empregada. A cromatografia gasosa foi acoplada diretamente ao plasma através de uma linha de transferência aquecida associada ao ICP-MS. O sistema injetor do cromatógrafo pode promover

a vaporização térmica da amostra sob temperaturas tão elevadas quanto 340 °C. Hélio foi utilizado como gás de arraste bem como uma estratégia especial chamada de "sanduíche de amostra" a qual introduz gás N₂ antes e após a amostra para impedir a introdução de oxigênio no ICP-MS. O sinal de fundo foi relativamente inferior ao obtido sem esse sistema e resultados precisos foram obtidos. Anteriormente, os mesmos autores haviam desenvolvido um procedimento de diluição isotópica GC-ICP-MS para a determinação de derivados de tiofeno em produtos de petróleo.⁶⁰

As limitações associadas a instrumentos com analisadores de massa quadrupolares e as dificuldades causadas por íons poliatômicos interferentes também levou ao desenvolvimento de analisadores de massa de alta resolução. A tecnologia de dupla focalização representa uma melhoria de 30 vezes na capacidade de resolução quando comparado com quadrupolo.⁶¹ Apesar desses instrumentos de alta resolução terem sido comercializados desde o final da década de 1980, o primeiro estudo sobre a determinação S em diesel usando essa tecnologia só foi publicado em 2001.³⁰ Esse trabalho pioneiro surgiu logo após a decisão da União Europeia em reduzir as concentrações máximas de S permitidas nos combustíveis de 500 a 350 mg kg⁻¹ em 2000.²³ A diluição isotópica associada a diferentes estratégias de preparo e/ou introdução de amostras tem sido empregada para melhorar a precisão e exatidão nas determinações em SF-ICP-MS. Resultados adequados foram obtidos com a digestão assistida por radiação micro-ondas,^{62,63} ablação com laser (LA)^{15,64} e preparo de microemulsão seguido da introdução da amostra através de um nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN).⁶² Apesar da exatidão e precisão alcançadas para as determinações de S em instrumentos de alta resolução, essa apresenta custos de aquisição e manutenção maiores que dificultam a aplicação mais ampla em análises de rotina.

É interessante observar na Tabela 3.1.1 e Figura 1.2.1. a correlação entre aperfeiçoamentos instrumentais e o aumento do rigor da legislação decorrente de preocupações ambientais e de saúde pública e o impacto dessas variáveis sobre o número de publicações ao longo dos anos.

Capítulo 4

Preparo de amostras: digestão assistida por radiação micro-ondas e solução de ácido nítrico diluída

4 - PREPARO DE AMOSTRAS: DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDA

4.1 Introdução

Uma etapa muito importante no procedimento analítico para a determinação elementar é o preparo de amostras, particularmente quando a amostra é complexa e apresenta um elevado teor de compostos orgânicos, como o biodiesel e suas misturas com o diesel de petróleo.⁷⁰ Vários procedimentos de preparo de amostras de óleos e combustíveis visando à análise elementar são descritos na literatura, desde procedimentos baseados na análise direta, diluição em solventes orgânicos, preparo de emulsões ou microemulsões até a completa mineralização das amostras.⁸

O estudo da mineralização de amostras empregando ácidos associados à radiação micro-ondas iniciou-se a partir de 1975 com o uso de um forno de micro-ondas caseiro, entretanto, as investigações evoluíram apenas a partir da década de 80.^{71,72}

O aquecimento por radiação micro-ondas é promovido pelos fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos que são gerados devido à interação entre a radiação eletromagnética e os íons e dipolos da solução. O movimento dos íons em solução sofre resistência causada pelos íons de cargas e fluxo opostos, aumentando assim a temperatura. O aumento da temperatura causa aumento do fluxo de íons, promovendo assim um feito “avalanche”. Por outro lado, a rotação de dipolos consiste no alinhamento das moléculas que possuem momento dipolar permanente ou induzido com os pólos do campo elétrico da radiação eletromagnética. Esse alinhamento e retorno ao estado original ocorrem na ordem de 10^9 vezes por segundo, resultando em um aquecimento rápido e eficiente.⁷²

De acordo com COSTA et al. a digestão ácida das amostras com emprego de radiação micro-ondas apresenta-se como uma boa alternativa para o preparo de amostras de combustíveis uma vez que promove a decomposição da matéria orgânica, reduzindo drasticamente o percentual de carbono e a viscosidade das amostras.⁷³

SANT'ANA e colaboradores estudaram a digestão de amostras de óleo diesel para a determinação de Al, Cu, Fe, Ni e Zn por ICP OES em forno com radiação micro-ondas focalizada e frascos "abertos".⁷⁴ Esse modelo de fornos de micro-ondas opera sob pressão atmosférica e a radiação é direcionada diretamente para o frasco onde a amostra está contida. Dentre as vantagens destacam-se a possibilidade do emprego de elevadas massas de amostras e o uso de H₂SO₄ (ponto de ebulição 340 °C), fatores limitantes em micro-ondas com cavidade e frascos fechados. De acordo com SANT'ANA et al., a digestão das amostras de diesel com o programa de aquecimento otimizado foi eficiente, porém o uso de padrão interno para a quantificação do analitos por ICP OES foi essencial considerando a elevada concentração de H₂SO₄ no digerido final, o que promove interferências de transporte.⁷⁴

Em contraste com o uso de fornos com radiação micro-ondas focalizada, a digestão em fornos micro-ondas com cavidade e frascos fechados tem sido recomendada principalmente porque evita perdas por volatilização, contaminação das amostras e requer baixos volumes de ácido.^{73,8} Entretanto, o sistema é limitado a massas de amostras reduzidas, considerando a elevada pressão gerada no interior dos frascos devido aos gases gerados durante a decomposição.^{72,75}

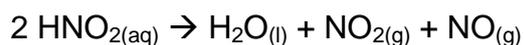
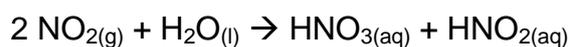
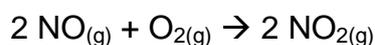
O tipo de ácido empregado na digestão também é um fator importante considerando o poder oxidante, a eficiência de decomposição e a segurança do sistema reacional em frascos fechados. O ácido nítrico é o mais utilizado e o mais recomendado para amostras orgânicas.^{72,76} KORN e colaboradores empregaram HNO₃ concentrado e H₂O₂ para a digestão de amostras de biodiesel em forno de micro-ondas com cavidade e de acordo com os autores, o sistema de digestão resultou em maior rapidez, segurança e resultados analíticos melhores que os comparados com a digestão em sistema com aquecimento condutivo empregando uma mistura de HNO₃, H₂SO₄ e H₂O₂.⁷⁷

Estratégias recentes demonstraram a possibilidade de obtenção de baixos teores de carbono residual com emprego de soluções diluídas de ácido nítrico⁷⁸ ou a pressurização adicionando-se oxigênio ao frasco reacional.⁷⁹

O procedimento de digestão de amostras de plantas em meio de HNO₃ diluído foi estudado por ARAÚJO e colaboradores.⁷⁸ Monitorando-se a pressão e a temperatura no interior dos frascos reacionais, foi possível observar que

mesmo empregando diferentes concentrações ácidas (2,0 a 14 mol L⁻¹), não houve diferença significativa entre as pressões e as temperaturas atingidas. A determinação dos teores de carbono residual (RCC) nos digeridos confirmou a eficiência do procedimento. Sob condições otimizadas foram obtidos RCCs inferiores a 13 % m v⁻¹ e concentrações ácidas residuais entre 1,2 e 4,0 mol L⁻¹, dependendo da concentração ácida inicial.

Considerando ainda a digestão com ácido diluído, em 2009, TREVIZAN et al.⁸⁰ propuseram um mecanismo de reação que demonstrou a regeneração do HNO₃ através de quatro reações, em uma das quais o oxigênio presente no interior do frasco reacional apresenta papel fundamental:



Neste contexto, BIZZI et al.⁷⁹ avaliaram a eficiência de decomposição de fígado bovino com ácido nítrico diluído e pressurização com oxigênio em frasco fechado. De acordo com os autores, sob pressão igual a 0,5 MPa de O₂ e 2 mol L⁻¹ de HNO₃, 500 mg de amostra foi digerida eficientemente e a exatidão do procedimento foi alcançada sem o emprego de outros reagentes como H₂O₂ ou H₂SO₄,⁷⁹ confirmando o mecanismo de regeneração do HNO₃ proposto por TREVIZAN et al.⁸⁰

4.2 Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar o emprego de solução de HNO₃ diluído associada à radiação micro-ondas em forno com cavidade no preparo de amostras de biodiesel e sua mistura com diesel de petróleo na proporção 95:5 v v⁻¹ (B5) para a determinação de enxofre usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

4.3 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

Espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (Vista AX, Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração axial, detector do tipo CCD (Charge Coupled Device) e policromador com grade de difração do tipo Echelle e prisma de dispersão CaF_2 foi utilizado para a quantificação dos analitos. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na Tabela 4.3.1. Previamente a todas as determinações o sistema óptico do instrumento foi purgado com gás Ar por pelo menos 1 hora.

Um forno de micro-ondas com cavidade (Ethos 1600, Milestone-MLS, Sorisole, Itália) equipado com frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com capacidade de 45 mL foi utilizado para a decomposição ácida das amostras.

TABELA 4.3.1 – Condições de operação do instrumento de ICP OES para a determinação de enxofre em digeridos ácidos de biodiesel, diesel B5 e óleo lubrificante.

| Característica | Valor |
|---|-----------------------------|
| Gerador de radiofrequência (MHz) | 40 |
| Potência de radiofrequência (kW) | 1,2 |
| Tempo de integração de sinal (s) | 1,0 |
| Vazão do gás do plasma (L min^{-1}) | 15,0 |
| Vazão do gás auxiliar (L min^{-1}) | 1,5 |
| Vazão do gás de nebulização (L min^{-1}) | 0,75 |
| Câmara de nebulização | Sturman-Masters |
| Linhas de emissão atômica de S (nm) | 180,669 / 181,972 / 182,562 |
| Nebulizador | V-groove |

Reagentes e soluções analíticas

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza analítica e a água utilizada foi previamente destilada e posteriormente desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. Com o objetivo de evitar contaminação, frascos de vidro e polipropileno foram lavados e mantidos em banho ácido de HNO_3 10 % v v⁻¹ durante 24 h, posteriormente lavados com água desionizada e secos em capela de fluxo

laminar previamente ao uso. Para os experimentos de digestão ácida, HNO_3 65 % m m^{-1} (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi previamente purificado utilizando um sistema de destilação abaixo da temperatura de ebulição (Milestone) e H_2O_2 30 % m m^{-1} (Synth, Diadema, SP, Brasil). Solução estoque de S contendo 1000 mg L^{-1} (SpecSol, Jacareí, SP, Brasil) foi utilizada para o preparo de soluções de referência para calibração. A determinação da acidez residual foi realizada por meio de titulação ácido-base usando e fenolftaleína 1 % m v^{-1} (Synth) como indicador e solução de NaOH 0,1582 mol L^{-1} previamente padronizada (Quemis, Joinville, SC, Brasil) usando monohidrogenoftalato de potássio (Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil) e fenolftaleína 1 % m v^{-1} (Synth).

Amostras

As amostras de biodiesel B100 e diesel B5 empregadas neste estudo foram gentilmente fornecidas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). Essas amostras foram armazenadas em geladeira durante todo o período de estudo. O teor de enxofre na amostra de diesel B5 foi determinado previamente pelo método de referência ASTM-D-5453 sendo o valor encontrado 0,1504 % m v^{-1} . Material de referência certificado de óleo lubrificante (NIST 1848, Gaithersburg, MD, EUA) foi empregado para a avaliação da exatidão do procedimento.

4.4 Resultados e discussão

Avaliação da eficiência do procedimento de digestão

A digestão ácida de amostras de biodiesel empregando radiação micro-ondas aliada ao uso de solução de ácido nítrico diluído foi avaliada. Primeiramente, foi realizada a digestão ácida de uma amostra de biodiesel seguindo o procedimento recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas. Adicionou-se 6 mL de ácido nítrico concentrado e 2 mL de peróxido de hidrogênio em uma massa de 0,20 g de biodiesel. O programa de aquecimento empregado de acordo com as instruções do fabricante está apresentado na Tabela 4.4.1. Após o procedimento de digestão, o volume do digerido foi ajustado para 10 mL. O mesmo procedimento foi empregado na digestão da mesma amostra de biodiesel, entretanto, com a adição de 6 mL de ácido nítrico 50 % v v^{-1} .

TABELA 4.4.1 – Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão de amostra de biodiesel segundo recomendação do fabricante.

| Etapa | Tempo (min) | Potência (W) | Temperatura máxima (°C) |
|------------------|-------------|--------------|-------------------------|
| 1 (rampa) | 10 | 1000 | 200 |
| 2 (patamar) | 10 | 1000 | 200 |
| 3 (resfriamento) | 20 | --- | --- |

Durante a execução desse procedimento, tanto com ácido nítrico concentrado como com ácido nítrico 50 % v/v, observaram-se alguns alívios de pressão dos frascos reacionais, o que indica um excesso de pressão no interior do frasco podendo ocasionar perdas do analito na forma de vapor e até mesmo, em casos mais graves, a danificação e/ou explosão do frasco. Entretanto, visualmente, pode-se verificar em ambas condições um digerido final límpido, com ausência de particulados.

Com a finalidade de eliminar os alívios de pressão buscando maior segurança na execução do procedimento e promover a oxidação dos compostos mais facilmente oxidáveis, a amostra foi mantida em contato com o ácido nítrico concentrado por 4 h antes da adição de peróxido de hidrogênio e da execução do programa de aquecimento.⁷³

Foi observado que a pré-digestão da amostra de biodiesel eliminou os alívios de pressão observados anteriormente e os digeridos apresentaram-se límpidos. Entretanto, devido à quebra do sensor interno de temperatura e a falta da peça de reposição, optamos por trabalhar monitorando a temperatura externa usando um sensor de infravermelho, próprio do forno de micro-ondas e o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.4.2. Essas mudanças se devem aos fatos de que o sensor de temperatura externa não responde de forma tão eficiente e rápida quanto ao sensor interno e, além disso, o segundo programa de aquecimento apresenta um aquecimento mais lento, evitando assim, incrementos excessivos de temperatura em um curto período de tempo.

TABELA 4.4.2 – Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão de amostra de biodiesel.

| Etapa | Tempo (min) | Potência (W) | Temperatura externa (°C) |
|------------------|-------------|--------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 250 | 150 |
| 2 | 1 | 0 | 150 |
| 3 | 5 | 250 | 150 |
| 4 | 8 | 400 | 180 |
| 5 | 8 | 600 | 240 |
| 6 | 2 | 650 | 250 |
| 7 (resfriamento) | 20 | --- | --- |

Diante do exposto, uma amostra de biodiesel B100 e diesel B5 foram digeridas com diferentes concentrações ácidas na mistura submetida a aquecimento por radiação micro-ondas. As concentrações de HNO_3 nas misturas variaram de 8,75 a 1,31 mol L^{-1} . Também foi empregando a etapa de pré-digestão de 4 h e seguindo o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.4.2. Assim, os experimentos com composição apresentada na Tabela 4.4.3 foram executados empregando aproximadamente 0,25 g da amostra. Além disso, é importante enfatizar que, durante a pré-digestão a amostra permaneceu em contato apenas com HNO_3 concentrado, mesmo nos casos com o emprego de solução de ácido nítrico diluído. Por exemplo, para a digestão com emprego de HNO_3 4,38 mol L^{-1} , foram adicionados 2,5 mL de ácido nítrico concentrado (14 mol L^{-1}) na etapa de pré-digestão e, posteriormente, 2,5 mL de água mais 3,0 mL de H_2O_2 e então, a mistura foi submetida à radiação micro-ondas e o digerido ajustado para volume de 10 mL.

A eficiência do procedimento de digestão de amostra com emprego de HNO_3 concentrado e diluído foi avaliada a partir do monitoramento do carbono dissolvido (CD) e acidez residual dos digeridos, ou seja, os CDs e acidez final apresentados na Tabela 4.4.4, referentes à concentração ácida do digerido ajustado para volume de 10 mL. Os valores de CDs de aproximadamente 1 % m v^{-1} foram obtidos para as diferentes amostras independentemente da concentração ácida empregada. Esse resultado nos indica boa eficiência do processo de digestão mesmo empregando baixas concentrações de ácido. Com relação à acidez final dos

digeridos, essa variou de 1,15 a 6,75 mol L⁻¹. Esse resultado indica a reconstituição do HNO₃ no interior do frasco fechado como proposto por TREVIZAN e colaboradores.⁸⁰

TABELA 4.4.3 - Composição dos experimentos de digestão em forno de micro-ondas com cavidade.

| Concentração ácida no frasco reacional (mol L ⁻¹) | Vol. de HNO ₃ concentrado (mL) | Vol. de H ₂ O (mL) | Vol. de H ₂ O ₂ (mL) |
|---|---|-------------------------------|--|
| 8,75 | 5 | 0 | 3 |
| 4,38 | 2,5 | 2,5 | 3 |
| 2,63 | 1,5 | 3,5 | 3 |
| 1,31 | 0,75 | 4,25 | 3 |

TABELA 4.4.4 - Teores de carbono dissolvido e acidez residual dos digeridos sob diferentes condições ácidas.

| Amostra | Concentração ácida no frasco reacional (mol L ⁻¹) | Carbono dissolvido (%) | Acidez residual (mol/L) |
|----------------|---|------------------------|-------------------------|
| Biodiesel B100 | 8,75 | 1,00 | 6,75 |
| | 4,38 | 0,91 | 3,20 |
| | 2,63 | 1,00 | 2,29 |
| | 1,31 | 1,07 | 1,15 |
| Diesel B5 | 8,75 | 0,96 | 6,63 |
| | 4,38 | 1,10 | 3,03 |

* Valores apresentados como a média de 3 determinações de acidez e C dissolvido de um único frasco de digestão.

Avaliação da exatidão do procedimento

A exatidão do procedimento foi avaliada determinando-se S em material de referência certificado (óleo lubrificante - NIST 1848) e em mistura de biodiesel e diesel de petróleo (diesel B5) previamente analisadas segundo o método de referência ASTM D 5453 (espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta). Considerando que as amostras digeridas com HNO₃ 4,38 mol L⁻¹

apresentaram acidez residual próxima a 3 mol L^{-1} , uma etapa de diluição adicional de 2 vezes foi necessária para que a acidez final da solução introduzida no instrumento fosse inferior a $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ ($10 \% \text{ v v}^{-1}$). De acordo com a Tabela 4.3.5 não foram observadas diferenças significativas entre os valores de referência e os valores determinados segundo o teste t-student com 95 % de confiança, com exceção do valor S determinado na amostra de biodiesel B5 usando a linha de emissão de enxofre em $181,972 \text{ nm}$.

O limite de detecção para a determinação de S em digeridos de combustíveis foi calculado segundo a recomendação de THOMSEN et al.,⁸¹ que implica na incorporação dos sinais da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e os desvios padrão relativos (RSD) no cálculo dos limites de detecção e quantificação. Assim, as equações abaixo indicam como os LODs foram calculados:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \quad SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad LOD = \frac{3 \times BEC \times R.S.D.}{100}$$

onde C_{rs} é a concentração da solução de referência (em mg L^{-1}), I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de sinal para a solução de referência e da solução do branco, respectivamente, e SBR é a razão sinal analítico / sinal de fundo. É possível observar que os limites de detecção para a determinação de enxofre em diesel B5 (S500, no máximo 500 mg kg^{-1}) ainda comercializado em algumas regiões do país são compatíveis com os exigidos pela legislação brasileira enquanto que para biodiesel (B100) o limite de detecção é superior ao exigido pela legislação vigente (máximo de 10 mg kg^{-1}) (Tabela 4.4.6).

TABELA 4.4.5 - Avaliação da exatidão do procedimento de digestão para a determinação de enxofre por ICP OES (teores médios \pm desvio padrão, n = 3).

| Amostra | Referência | Concentração ácida no frasco reacional (mol L ⁻¹) | S I 180,669 nm | | S I 181,972 nm | | S I 182,562 nm | |
|------------------------------|----------------------------------|---|-------------------|------------|-------------------|-----------|-------------------|------------|
| | | | Determinado | Recup. (%) | Determinado | Recup.(%) | Determinado | Recup. (%) |
| SRM 1848 ^a | 2,3270 \pm 0,0043 | 8,75 | 2,424 \pm 0,065 | 104 | 2,420 \pm 0,063 | 104 | 2,370 \pm 0,068 | 102 |
| | % m m ⁻¹ ^c | 4,38 | 2,376 \pm 0,046 | 102 | 2,390 \pm 0,060 | 103 | 2,334 \pm 0,052 | 100 |
| Biodiesel B5 ^b | 0,1504 % m v ⁻¹ | 4,38 | 0,172 \pm 0,011 | 115 | 0,183 \pm 0,013 | 122 | 0,170 \pm 0,015 | 113 |

^a Óleo lubrificante^b Amostra de referência^c Média \pm incerteza expandida

TABELA 4.4.6 – Valores de BEC e limites de detecção para S em digeridos de biodiesel.

| Elemento / comprimento de onda (nm) | BEC (mg L ⁻¹) ^a | LOD (mg L ⁻¹) ^a | LOD (mg kg ⁻¹) ^b |
|--|--|--|---|
| S I 180,669 | 0,31 | 0,18 | 14,1 |
| S I 181,972 | 0,25 | 0,16 | 12,6 |
| S I 182,562 | 0,91 | 0,48 | 38,5 |

^a Valor de concentração por litrono digerido.

^b Valor de concentração correspondente à massa de biodiesel.

4.5 Conclusões parciais

A digestão de 0,25 g de amostras de biodiesel com etapa de pré-digestão em contato com 2,5 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹, e a posterior adição de 2,5 mL de água e mais 3 mL de H₂O₂ 30 % m/m seguida de aquecimento assistido por radiação micro-ondas foi eficiente para a determinação de S em biodiesel, mistura de biodiesel com diesel (diesel B5) e óleo lubrificante. Nessas condições, o consumo de reagente, custo do experimento, geração de resíduos e a acidez final do digerido são reduzidos. A etapa de pré-digestão sem aquecimento externo foi importante para a oxidação de compostos orgânicos lábeis e, conseqüentemente, evitar aumentos abruptos de pressão durante o início do programa de aquecimento. Entretanto, apesar da eficiência do procedimento de digestão para a determinação de S, considerando-se a recente redução da concentração máxima de enxofre em biodiesel e diesel B5 em regiões metropolitanas do Brasil para 10 mg kg⁻¹, os valores de limite de detecção atingidos por medidas usando ICP OES ainda não atendem a legislação vigente. Alternativamente, a utilização de sistemas de nebulização com maior eficiência de nebulização, por exemplo o nebulizador de alta eficiência de nebulização direta (DIHEN, do inglês *direct injection high efficiency nebulizer*) e o aumento do tempo de aquisição de sinal em ICP OES poderiam contribuir para a melhora do desempenho analítico do método.

Capítulo 5

*Emprego do somatório de sinais de
múltiplas linhas de emissão em ICP
OES para a determinação de
enxofre em microemulsões de
biodiesel*

5 - EMPREGO DO SOMATÓRIO DE SINAIS DE MÚLTIPLAS LINHAS DE EMISSÃO EM ICP OES PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MICROEMULSÕES DE BIODIESEL

5.1 Introdução

A análise direta de amostras combustíveis e a formação de emulsão ou microemulsão para a determinação elementar vem sendo amplamente discutida na literatura devido à simplicidade na etapa de preparo de amostras, elevada frequência analítica e baixo custo.^{8,45} A microemulsão, assim como a emulsão, implica na homogeneização da amostra oleosa com uma fase aquosa obtida com a adição de surfactante e/ou um co-solvente, geralmente um álcool de baixa massa molar. A microemulsão difere da emulsão por apresentar estabilidade termodinâmica e transparência, uma vez que as estruturas formadas são diferentes e o domínio aquoso apresentado pela microemulsão é menor do que o apresentado pelas emulsões.⁴⁵

Algumas dificuldades relacionadas com a introdução de amostras com elevada quantidade de compostos orgânicos (como emulsão e microemulsão) no plasma indutivamente acoplado (ICP) foram discutidas em trabalhos prévios, como a interferência nas condições de excitação do plasma e a desestabilização do mesmo, bem como à deposição de resíduos de carbono na tocha de quartzo e no sistema da pré-óptica e a emissão das bandas de Swan, emissão de C e C₂, que provoca elevados sinais de fundo.⁸²⁻⁸⁴

SANTELLI et al.⁴⁷ propuseram um procedimento para a determinação de S em ICP OES baseado na formação de emulsões de gasolina, querosene e óleo diesel. A emulsão foi preparada usando HNO₃ concentrado, Triton X-100, amostra, H₂O desionizada nas seguintes proporções: 5 / 10 / 7 / 78 % v v⁻¹ e os autores ressaltaram a possibilidade da calibração com o uso de padrão de S inorgânico. Para superar as dificuldades inerentes à introdução de compostos orgânicos no ICP, os autores introduziram gás oxigênio na composição do plasma (35 mL min⁻¹) através do *sheat gas*, que proporcionou a redução do sinal de fundo, aumentando, portanto, significativamente a razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR). Além disso, não ocorreu a formação de depósitos de compostos de carbono na tocha.⁴⁷

A formação da microemulsão preparada a partir de 1,0 mL de biodiesel, 0,5 mL de HNO_3 20 % v v⁻¹, 0,5 mL de Triton X-100 e n-propanol até completar o volume de 10 mL foi avaliada para a determinação de elementos traço em biodiesel por ICP-MS.⁸⁵ A introdução de amostras foi realizada empregando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização de duplo-passo e os autores, assim como SANTELLI et al.,⁴⁷ usaram soluções de referência aquosas para a calibração. Além disso, a necessidade da adição de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma para estabilização do plasma e melhoramento da exatidão do procedimento foi relatada.⁸⁵

A determinação de enxofre por ICP OES em meio aquoso não é uma tarefa trivial, considerando a baixa intensidade relativa de emissão e o fato de a radiação emitida pelo enxofre se situar na região do ultravioleta no vácuo (110-200 nm). Portanto, faz-se necessário a purga do sistema ótico do ICP OES considerando a absorção de radiação por moléculas de CO_2 , O_2 e H_2O proveniente da umidade do ar nessa região do espectro eletromagnético.⁸⁶ Nesse contexto, é razoável presumir que a determinação de enxofre em meio orgânico também apresente dificuldades. Além disso, a seleção de uma única linha de emissão, sensível, não afetada pelos efeitos de matriz pode ser crítica para determinações quantitativas em ICP OES quando se trabalha com elementos menos sensíveis, como o enxofre.

De acordo com SCHIAVO e colaboradores⁸⁷ o monitoramento e somatório de sinais de múltiplas linhas de emissão do analito em análises quantitativas por ICP OES pode melhorar a sensibilidade, precisão e exatidão, e fornecer uma elevada flexibilidade nas medições, como a expansão da faixa linear. Nesse trabalho, as seis linhas de emissão mais intensas de Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn foram monitoradas e a combinação de duas ou mais linhas de emissão de cada elemento foram sistematicamente avaliadas, no total, 63 combinações de linhas de emissão para cada elemento. Assim, no mesmo sentido, é possível que o somatório das intensidades de sinal das linhas de emissão de enxofre, que apresentam baixa sensibilidade, possa melhorar de forma significativa a sensibilidade, precisão e exatidão da determinação desse analito em combustíveis.⁸⁷

5.2 Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a estratégia do somatório das intensidades de múltiplas linhas de emissão na determinação de enxofre em biodiesel por ICP OES associado ao preparo de microemulsões de biodiesel e a introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma.

5.3 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

O mesmo instrumento de ICP OES descrito no capítulo 4 foi usado nesta etapa do trabalho. Contudo, as condições de operação são distintas considerando-se a introdução de microemulsões de biodiesel com elevado teor de compostos orgânicos (Tabela 5.3.1). Assim, gás oxigênio (99,99%, White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil) foi adicionado na composição do gás auxiliar do plasma através de um controlador de fluxo adicional de oxigênio (AGM-1, Varian).

TABELA 5.3.1 – Condições de operação do instrumento de ICP OES para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

| Parâmetro | Condição de operação |
|--|----------------------|
| Gerador de radiofrequência (MHz) | 40 |
| Potência de radiofrequência (kW) | 1,4 |
| Tempo de integração de sinal (s) | 1,0 |
| Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹) | 15,0 |
| Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹) | 1,5 |
| Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹) | 0,7 |
| Vazão do gás oxigênio (mL min ⁻¹) | 165 |
| Câmara de nebulização | Ciclônica |
| Nebulizador | Concêntrico |

Um agitador do tipo vórtex (Thermolyne type 37600 mixer, Dubuque, EUA) foi utilizado no preparo e homogeneização das microemulsões.

Reagentes e soluções analíticas

Assim como na seção anterior, todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza analítica, água desionizada e frascos descontaminados previamente ao uso. Para o preparo das microemulsões foi utilizado HNO_3 65 % m m⁻¹ sub-destilado como descrito anteriormente e polioxietileno (10) octilfenil éter (Triton X-100) (Acros, NJ, EUA), n-propanol e óleo mineral leve (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados sem purificação prévia. Solução aquosa estoque de referência de S contendo 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, Jacareí, SP, Brasil) foi utilizada no preparo de soluções de referência para calibração adotando o método de compatibilização de matriz.

Amostras

As amostras de biodiesel B100 empregadas neste estudo foram gentilmente fornecidas pela Dra. Daniela Schiavo (Agilent Technologies). As amostras foram produzidas a partir de misturas de óleo de soja com óleo de fritura usado, óleo de soja com óleo de semente de algodão e óleo de soja com gordura animal, além de amostra produzida apenas a partir de óleo de soja. As mesmas foram armazenadas em geladeira durante todo o período de estudo.

Preparo das microemulsões de biodiesel

As microemulsões usadas neste trabalho foram preparadas seguindo um trabalho prévio de AMAIS e colaboradores.⁸⁵ Entretanto, o volume de amostra utilizado foi de 2 a 3 vezes superior ao empregado no trabalho prévio considerando as baixas concentrações de enxofre presentes nas amostras e a não desestabilização das microemulsões nessas condições. Foram adicionados 0,5 mL de HNO_3 20 % v v⁻¹ e 0,5 mL de Triton X-100 a 2-3 mL de biodiesel em um frasco de polipropileno com capacidade de 15 mL. O volume foi ajustado para 10,0 mL usando n-propanol. Finalmente, a mistura foi homogeneizada utilizando um agitador do tipo vórtex por 2 min. O mesmo procedimento foi adotado para o preparo das soluções de calibração. Contudo, foram adicionados 200 µL de óleo mineral para a compatibilização de matriz e a adição de solução estoque de referência de S.

Visando evitar efeitos de memória fez-se o uso de solução de Triton X-100 2 % v v⁻¹ entre cada aspiração de amostras.

Escolha da combinação das múltiplas linhas de emissão

Alguns fatores devem ser considerados para a escolha da melhor linha de emissão ou combinação das mesmas. Esses fatores são sensibilidade, avaliada pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração, coeficiente de correlação linear (r) e precisão.⁸⁷ Os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram obtidos a partir de 10 replicatas independentes do branco e os limites de detecção (LOD) calculados usando o conceito do BEC como descrito no capítulo anterior.⁸¹ A faixa dinâmica linear de calibração (LDR) foi calculada considerando a concentração no último ponto de calibração (X) em que ainda apresenta linearidade (Eq. 1).

$$\text{LDR} = \text{Log}(X) - \text{Log}(\text{LOD}) \quad \text{Eq. 1}$$

Dois outros parâmetros também foram utilizados para auxiliar na seleção da faixa linear, sendo esses PRESS (soma dos quadrados dos erros residuais previstos) e RMSEP (raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros residuais previstos). Abaixo está apresentado como os valores de PRESS e RMSEP foram calculados (Equações 2 e 3) e para ambos os casos, y_i é o valor real da concentração do analito, \hat{y}_i é a concentração predita nas soluções de calibração e n é o número de amostras do conjunto de calibração.

$$\text{PRESS} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Eq. 3}$$

De acordo com SCHIAVO e colaboradores, as melhores combinações de linhas apresentam baixos valores de PRESS e RMSEP.⁸⁷ Assim, o somatório das intensidades de múltiplas linhas de emissão foi realizada neste trabalho a partir da seleção de três linhas com maior intensidade. A Tabela 5.3.2 lista as linhas de emissão monitoradas.

TABELA 5.3.2 - Linhas de emissão usadas na estratégia de somatório de múltiplas linhas de emissão.

| Elemento | Comprimento de onda (nm) | Intensidade relativa ^a |
|----------|-----------------------------|-----------------------------------|
| S I | 181,972 | 323,6 |
| S I | 180,669 | 304,0 |
| S I | 182,562 | 77,7 |

^a Intensidade relativa de acordo com o programa de controle do instrumento (Varian, Expert).

5.4 Resultados e discussão

Avaliação das condições experimentais para a determinação de enxofre

Considerando que a introdução das microemulsões de biodiesel diretamente no plasma de argônio pode trazer dificuldades para a determinação de enxofre devido ao elevado teor de compostos de carbono presente nas microemulsões, o efeito da vazão de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foi avaliada. Na etapa de otimização foram considerados os valores de intensidade do sinal e a razão sinal analítico/sinal de fundo (SBR, signal-to-background ratio) e a vazão de gás oxigênio foi variada de 12,5 a 212,5 mL min⁻¹. Valores de SBR e intensidade de sinal não variaram significativamente em função da vazão de oxigênio. Apesar desse comportamento, a introdução de 165 mL min⁻¹ de gás oxigênio foi adotada como condição de compromisso devido ao plasma apresentar menor intensidade de emissão das bandas de Swan. As bandas de Swan são emissões características de compostos de carbono e indicam de forma visual (coloração verde do plasma) a vaporização incompleta desses compostos.

Considerando que a vazão do gás de nebulização também é uma variável importante no sistema porque determina a velocidade de introdução de amostra no plasma, a eficiência de formação do aerossol pelo sistema de introdução de amostra e, conseqüentemente, a estabilidade do plasma, a vazão do gás de nebulização da amostra foi avaliada de 0,7 a 1,0 L min⁻¹. Observou-se uma diminuição significativa de intensidade de sinal de enxofre nas linhas de emissão monitoradas em função do aumento da vazão do gás nebulização enquanto que os

valores de SBR tornaram-se ligeiramente menores. Provavelmente esse comportamento se deve ao menor tempo de residência dos átomos no plasma e a menor eficiência de formação de microgotas pelo sistema de introdução de amostras. Portanto, $0,7 \text{ L min}^{-1}$ de vazão do gás de nebulização foi usado para experimentos subsequentes. É importante mencionar que nas condições otimizadas não ocorreu a formação de depósitos de carbono sobre a tocha de quartzo.

Avaliação da estratégia do somatório das intensidades de múltiplas linhas de emissão de enxofre

Alguns parâmetros de desempenho do procedimento proposto foram monitorados para a avaliação da estratégia do somatório das intensidades de múltiplas linhas de emissão de enxofre como precisão, sensibilidade, faixa linear de calibração, LOD, PRESS e RMSEP (Tabelas 5.4.1 e 5.4.2).

Foi possível observar um aumento significativo de sensibilidade com a estratégia do somatório das intensidades de sinais de três linhas de emissão do enxofre em todos os casos. Por outro lado, os limites de detecção não foram significativamente melhorados quando comparados com os limites de detecção apresentados pelas linhas de emissão individuais. Entretanto, é importante ressaltar que nem sempre o aumento da sensibilidade implica em melhoria dos limites de detecção, uma vez que o limite de detecção incorpora valores de sinal de fundo e precisão.⁸¹

Os valores de PRESS e RMSEP obtidos para as linhas de emissão individuais e para as combinações das mesmas podem ser vistos na Tabela 5.4.2. Foi possível observar uma redução significativa dos valores dessas variáveis com o uso da estratégia proposta. Essa característica é importante uma vez que a redução dos erros de previsão implica no aumento da exatidão do procedimento. Os menores valores de PRESS e RMSEP foram observados quando a intensidade de sinal em 180,669 nm foi somada com a intensidade de sinal em 182,562 nm.

TABELA 5.4.1 - Parâmetros de desempenho analítico do procedimento proposto.

| Comprimento de onda (nm) | Precisão (% RSD) ^a | Sensibilidade ^b | Faixa linear (LDR) |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|
| 181,972 | 1,98 | 132,02 | 1,9 |
| 180,669 | 2,28 | 113,76 | 2,4 |
| 182,562 | 27,66 | 42,92 | 1,8 |
| 181,972 + 180,669 | 2,03 | 245,78 | 2,1 |
| 181,972 + 182,562 | 2,85 | 174,94 | 1,9 |
| 180,669 + 182,562 | 6,00 | 156,68 | 2,1 |
| 181,972 + 180,669 + 182,562 | 2,71 | 288,70 | 2,0 |

^a RSD do branco do procedimento (n = 10).

^b Coeficiente angular da curva de calibração (Intensidade.L/mg).

TABELA 5.4.2 - Limites de detecção, PRESS e RMSEP para as linhas e as combinações das linhas de emissão de S.

| Comprimento de onda (nm) | LOD (mg L ⁻¹) ^a | LOQ (mg kg ⁻¹) ^b | PRESS | RMSEP |
|-------------------------------|--|---|--------|--------|
| 181,972 | 0,60 | 8,0 | 1,2768 | 0,5053 |
| 180,669 | 0,21 | 2,7 | 0,0892 | 0,1336 |
| 182,562 | 0,80 | 10,6 | 1,8026 | 0,6004 |
| 181,972 + 180,669 | 0,42 | 5,7 | 0,5314 | 0,3260 |
| 181,972 + 182,562 | 0,63 | 8,3 | 0,2846 | 0,2386 |
| 180,669 + 182,562 | 0,36 | 4,7 | 0,0473 | 0,0973 |
| 181,972 + 180,669 +182,562 | 0,46 | 6,0 | 0,1829 | 0,1913 |

^a Valores de LOD instrumental. ^b LOQ em amostra de biodiesel.

A exatidão de um procedimento analítico está relacionada com a proximidade entre o resultado experimental e o valor considerado como verdadeiro (certificado ou teórico) de um analito em uma determinada amostra. Experimentos de adição e recuperação foram realizados a fim de determinar a exatidão do

procedimento proposto. Primeiramente, uma quantidade conhecida de padrão de enxofre, 5 mg L^{-1} , foi adicionado durante o preparo das microemulsões da amostra C. Na Tabela 5.4.3 pode ser observado que os percentuais de recuperação obtidos foram adequados e encontram-se entre 93 % e 119 %. Além disso, o percentual de recuperação mais próximo de 100 % foi obtido com o somatório das intensidades de sinais de emissão de enxofre em 180,669 e 182,562 nm.

TABELA 5.4.3 - Experimento de adição e recuperação para a amostra C.

| Comprimento de onda (nm) | Recuperação da amostra C (%) |
|-----------------------------|------------------------------|
| 181,972 | 119 |
| 180,669 | 108 |
| 182,562 | 93,0 |
| 181,972 + 180,669 | 114 |
| 181,972 + 182,562 | 113 |
| 180,669 + 182,562 | 104 |
| 181,972 + 180,669 + 182,562 | 111 |

Com a finalidade de avaliar com mais detalhes a exatidão do procedimento proposto, um segundo modelo de experimentos foi realizado. Microemulsões de diferentes amostras de biodiesel (D, E e F) foram preparadas usando maiores volumes de amostra, i.e. 2,5 e 3,0 mL, e os resultados foram comparados com aqueles obtidos para microemulsões preparadas a partir de 2,0 mL de amostra. Assim, espera-se com esse experimento encontrar em microemulsões preparadas com 2,5 e 3,0 mL teores de enxofre 25 e 50 % superiores aos encontrados nas microemulsões preparadas a partir de 2,0 mL de amostra, o que levaria a intensidades de emissão 25 e 50 % superiores, considerando a linearidade da curva analítica de calibração avaliada previamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.4 e os valores são os percentuais de recuperação comparados com o teor esperado. É importante ressaltar que não foram comparadas concentrações, mas sim, intensidades de sinal. Esse pode ser o

motivo pelo qual algumas recuperações estão ligeiramente abaixo dos valores tipicamente esperados.

Os percentuais de recuperação obtidos para a linha de emissão 182,562 nm foram, em geral, inferiores aos obtidos para as outras linhas e combinações, ou seja, de 51,6 a 71,1 % para as amostras (não mostrados na Tabela 5.4.4). Esse comportamento provavelmente se deve a baixa sensibilidade da linha de emissão em 182,562 nm quando comparada com as outras linhas (181,972 e 180,669 nm), podendo essa ser uma linha de emissão mais afetada por efeitos matriciais do que as linhas de emissão mais intensas. Também pode ser observado na Tabela 5.4.4 que recuperações mais próximas de 100 % foram obtidas nas linhas individuais mais intensas de emissão de S 180,669 e 181,972 nm bem como para a combinação dessas duas linhas. Além disso, resultados com erros ligeiramente negativos foram observados em combinações com a linha de emissão de S I 182,562 nm.

TABELA 5.4.4 - Avaliação da exatidão com diferentes volumes de amostras.

| Comprimento de onda (nm) | Amostra D | | Amostra E | | Amostra F | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | % Recup. (2,5 mL) | % Recup. (3,0 mL) | % Recup. (2,5 mL) | % Recup. (3,0 mL) | % Recup. (2,5 mL) | % Recup. (3,0 mL) |
| 181,972 | 109 | 105 | 98,0 | 96,5 | 96,0 | 105 |
| 180,669 | 106 | 90,4 | 105 | 91,6 | 88,3 | 87,4 |
| 181,972 + 180,669 | 108 | 98,5 | 101 | 94,6 | 92,9 | 97,7 |
| 181,972 + 182,562 | 95,0 | 93,4 | 91,5 | 85,6 | 98,8 | 97,0 |
| 180,669 + 182,562 | 89,9 | 81,5 | 93,4 | 78,2 | 93,6 | 80,3 |
| 181,972 + 180,669 + 182,562 | 98,8 | 92,4 | 95,8 | 87,6 | 95,0 | 93,5 |

Em uma terceira abordagem para avaliação da exatidão, a quantidade de enxofre foi determinada monitorando tanto as linhas de emissão individuais como suas diferentes combinações. Os teores de enxofre determinados nas amostras de biodiesel podem ser observadas na Tabela 5.4.5. Pode-se observar que o desvio padrão das determinações de S em diferentes linhas de emissão e diferentes combinações são inferiores a 17 %.

TABELA 5.4.5 - Determinação de enxofre em amostras de biodiesel.

| Comprimento de onda (nm) | Amostra A | Amostra B | Amostra C | Amostra D | Amostra E | Amostra F |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 181,972 | 2,70 | 1,62 | 5,72 | 5,80 | 6,73 | 7,23 |
| 180,669 | 3,58 | 1,71 | 5,57 | 5,16 | 5,13 | 5,59 |
| 181,972 + 180,669 | 3,10 | 1,65 | 5,64 | 5,50 | 5,98 | 6,46 |
| 181,972 + 182,562 | 3,23 | 2,24 | 5,79 | 6,05 | 6,72 | 6,37 |
| 180,669+ 182,562 | 3,98 | 2,42 | 5,73 | 5,65 | 5,59 | 5,12 |
| 181,972 + 180,669 + 182,562 | 3,37 | 2,03 | 5,70 | 5,70 | 6,09 | 6,07 |
| Concentração média ± desvio padrão (mg L ⁻¹) | 3,32 ± 0,47 | 1,94 ± 0,33 | 5,68 ± 0,06 | 5,64 ± 0,30 | 6,04 ± 0,62 | 6,17 ± 0,75 |

A abordagem em três frentes para a avaliação da exatidão do procedimento proposto gerou resultados interessantes. Recuperações para o teste convencional de adição e recuperação em que uma quantidade conhecida de padrão foi adicionada à amostra C e para os testes de recuperação em que a quantidade de amostra preparada é aumentada apresentaram recuperações aceitáveis e em ambas as abordagens as recuperações foram superiores a 80 %. É importante ressaltar que, para esse experimento de recuperação, maior quantidade

de amostra de biodiesel foi adicionada no sistema da microemulsão o que significa um aumento do teor de concomitantes e de carbono nas microemulsões e, ainda, com essa mudança foram observados percentuais de recuperação aceitáveis (78,2 a 108 %). A partir desse comportamento observado, podemos inferir sobre a robustez do procedimento. Com relação à determinação de enxofre em diferentes amostras sob diferentes condições, foi observado uma variação máxima de 17 % na amostra B.

Determinação de enxofre em biodiesel

A quantidade de enxofre encontrada em cada amostra de biodiesel variou de 2 a 7 mg L⁻¹ (1,6 e 5,6 mg kg⁻¹), o que está de acordo com a legislação brasileira ANP e da União Europeia que estabelecem como limite máximo 10 mg kg⁻¹, sendo essas as legislações mais exigentes com relação a concentração máxima permitida de enxofre em biodiesel.^{11,23} Como visto na Tabela 5.4.5, as concentrações de enxofre determinadas usando diferentes linhas de emissão ou combinação dessas são semelhantes.

5.5 Conclusões parciais

O procedimento proposto demonstrou a viabilidade do preparo prático e rápido das microemulsões como alternativa de preparo de amostras, sendo assim de fácil implementação em análises de rotina e que apresenta um menor fator de diluição de amostras comparado com o procedimento de digestão ácida. Além disso, o preparo de microemulsões mostrou-se é mais vantajoso frente o preparo de emulsões uma vez que não há separação de fases como com o preparo de emulsões. As microemulsões também possibilitaram a calibração externa com soluções de referência aquosas e compatibilização de matriz utilizando óleo mineral. Assim, o uso de solventes potencialmente carcinogênicos foi desnecessário. Apesar de a estratégia de somatório das intensidades das múltiplas linhas de emissão ter sido aplicada com sucesso para a determinação de enxofre em biodiesel e proporcionado um aumento de sensibilidade e adequada exatidão, o uso dessa estratégia não é indispensável uma vez que a legislação é atendida mesmo sem o uso dessa estratégia.

Capítulo 6

*Padrão de interferência aplicado
para a determinação de enxofre em
microemulsões de biodiesel por ICP-
MS*

6 - PADRÃO DE INTERFERÊNCIA APLICADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MICROEMULSÕES DE BIODIESEL POR ICP-MS

6.1 Introdução

Como apresentado no Capítulo 3, a determinação de enxofre por ICP-MS com analisador de massa quadrupolar é bastante dificultada devido às interferências poliatômicas, sendo que os principais isótopos, $^{32}\text{S}^+$ (95,02%) e $^{34}\text{S}^+$ (4,21%), são intensamente afetados pelos poliatômicos $^{16}\text{O}_2^+$, $(^{16}\text{OH})_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}_2^+$ e $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ formados no plasma. Além das graves interferências espectrais, o enxofre apresenta elevado potencial de ionização (10,36 eV), o que resulta em uma eficiência de ionização baixa no plasma (cerca de 14%), contribuindo para a menor sensibilidade desse elemento quando determinado por ICP-QMS.^{52,86} Um indício de que a dificuldade é realmente significativa, é o fato de que os protocolos oficiais para a determinação de S em combustíveis empregam espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou fluorescência de raios-X dispersivo em comprimento de onda ou de ultravioleta.⁸⁸⁻⁹⁰ Para a determinação de S em combustível, os métodos mais eficazes usando ICP-MS baseiam-se na associação do uso de instrumentos de alta resolução e o método de diluição isotópica.^{15,30,52}

Em 2011, uma nova abordagem para a redução de interferências espectrais em ICP-QMS foi proposta por DONATI et al..⁹¹ Tal como descrito nesse trabalho, considerando a determinação de elementos em baixas concentrações, é comum que o sinal proveniente da espécie interferente seja significativamente maior que o sinal proveniente do analito (100, 1000 e até 10000 vezes). Assim, uma pequena variação na intensidade de sinal referente ao íon interferente observada em solução padrão e em uma amostra, provoca erros na exatidão de uma análise usando o método de calibração externa. A seguinte relação matemática (Eq. 1) que demonstra esse efeito foi proposta por DONATI e colaboradores:

$$R = (I_i/I_A \times PV_i) + 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

na qual R é a recuperação (%), I_I e I_A são as intensidades de sinal do interferente e analito, respectivamente, e PV_I é a variação de sinal interferente (%) quando os sinais são monitorados em uma solução padrão e em uma amostra, ambas com a mesma concentração de analito.⁹¹ Assim, é possível observar que, se o sinal proveniente do interferente é 100 vezes maior do que sinal do analito, uma variação de 1% pode promover resultados de recuperação em torno de 200 %. Em casos mais críticos em que o sinal do interferente é 1000 vezes maior que o sinal do analito, apenas 0,5% de variação do sinal do interferente resultaria em 600 % de recuperação.

Assim, o método do padrão de interferência (IFS) consiste no uso de espécies naturalmente presentes no plasma, e.g. $^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$, e baseia-se na hipótese de que as variações que os analitos sofrem no plasma são as mesmas que os elementos naturalmente presentes no plasma também sofrem. É uma estratégia simples a qual atua com o objetivo de minimizar a contribuição do sinal de íons interferentes sobre o sinal analítico total (analito + interferente). Diferente do tradicional método de padronização interna, o IFS utiliza espécies semelhantes aos íons interferentes, em vez de espécies semelhantes aos analitos como na padronização interna. Considerando que tanto as espécies IFS quanto os íons interferentes podem sofrer flutuações similares durante a análise, a contribuição do sinal de interferência sobre o sinal analítico pode ser minimizada simplesmente pela divisão do sinal analítico total pelo sinal da espécie IFS. Usando essa estratégia, foi possível melhorar significativamente a exatidão nas determinações de ^{39}K , ^{75}As , ^{28}Si e ^{31}P em diferentes materiais de referência certificados (CRMs) por ICP-QMS sem nenhuma modificação instrumental ou adição de gases.⁹¹

De acordo com DONATI et al.,⁹¹ uma possível explicação para a eficiência do método IFS é que as espécies de argônio podem estar relacionadas com equilíbrios físicos e químicos no plasma. Por exemplo, para $^{75}\text{As}^+$, a principal espécie interferente é o poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Assim, devido à competição entre as espécies de argônio $^{38}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ar}^+$ para a formação das moléculas $^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, um aumento na formação de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ é proporcional à diminuição da formação de $^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, o que implica no aumento da espécie $^{38}\text{Ar}^+$ livre no plasma. Portanto, o aumento na intensidade de sinal na m/z 75 é proporcional ao aumento de intensidade de sinal na m/z 38. Nesse caso, a espécie de argônio está diretamente relacionada com a espécie interferente assim como está com a espécie

$^{38}\text{ArH}^+$, que tem influência direta na determinação de ^{39}K . Por outro lado, na determinação de $^{28}\text{Si}^+$ e $^{31}\text{P}^+$ as principais espécies interferentes são $^{14}\text{N}_2^+$ e $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$, respectivamente. Nesse caso, as espécies de argônio não participam diretamente na formação desses interferentes, entretanto, é possível que as interações entre os diferentes isótopos de Ar e N atuem de forma indireta. Assim, o mesmo raciocínio é possível para as interferências provenientes de oxigênio sobre a determinação de enxofre.

Ainda em 2011, o método IFS mostrou-se eficiente na minimização de interferências espectrais para a determinação de enxofre em meio aquoso por ICP-QMS.⁹² Amostras do tipo alimentícias foram analisadas e a exatidão na determinação de enxofre foi comprovada com materiais de referência certificados.⁹² Entretanto, devido aos elevados fatores de diluição necessários para as determinações em ICP-QMS, considerando a acidez final e o percentual de sólidos dissolvidos nos digeridos ácidos, a sensibilidade apresentada para a determinação de enxofre em amostras de biodiesel digeridas foi baixa, mesmo empregando solução de ácido nítrico diluído e radiação micro-ondas em forno com cavidade.⁹²

Nesse contexto, a combinação do procedimento de preparo de microemulsões de biodiesel proposto por AMAIS et al.⁸⁵ e o uso do método proposto primeiramente por DONATI et al.,⁹¹ pode favorecer a melhora da sensibilidade na determinação de enxofre em biodiesel, considerando a introdução direta de microemulsões no plasma e na exatidão, considerando o uso do método IFS.

6.2 Objetivo

Investigar a eficiência do método padrão de interferência para a minimização da contribuição do sinal dos íons interferentes sobre o sinal analítico na determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel por ICP-QMS. Busca-se também com o preparo das microemulsões o aumento da sensibilidade e diminuição dos limites de detecção e quantificação de S nas amostras de biodiesel devido ao menor fator de diluição da amostra que as microemulsões possibilitam.

6.3 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com analisador de massa do tipo quadrupolar (ICP-QMS, 820-MS, Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com amostrador automático SPS3 (Varian) foi utilizado em todos os experimentos. As condições operacionais do instrumento utilizado nesta etapa do trabalho estão apresentadas na Tabela 6.3.1. Argônio líquido 99,999 % de pureza foi utilizado para alimentação do plasma (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).

O sistema de introdução da amostra do ICP-QMS é composto por um nebulizador concêntrico, câmara de nebulização de duplo passo do tipo Scott refrigerada por um sistema Peltier a 2 °C para minimizar a formação de óxidos, ambos de Teflon-PFA.

TABELA 6.3.1 - Condições de operação do instrumento de ICP-QMS.

| Parâmetro | Condição de operação |
|---|----------------------|
| Potência de radio-frequência (kW) | 1,4 |
| Gerador de radio-frekuensi (MHz) | 27 |
| <i>Vazão do gases</i> | |
| Plasma (L min ⁻¹) | 18,0 |
| Auxiliar (L min ⁻¹) | 1,80 |
| Nebulização (L min ⁻¹) | 1,0 |
| <i>Sheath gas</i> (L min ⁻¹) | 0,21 |
| Oxigênio (mL min ⁻¹) | 162,5 |
| Rotação da bomba peristáltica (rpm) | 7 |
| Profundidade de amostragem (mm) | 5,5 |
| Pontos por pico | 3 |
| Varreduras por replicata | 3 |
| Replicata por amostra | 5 |
| Tempo de aquisição de sinal (ms) | 1 |
| Razões massa/carga monitoras | 32, 34, 36, 37 e 38 |
| Temperatura da câmara de nebulização (°C) | 2 |

Considerando a introdução de microemulsões de biodiesel com elevado teor de compostos orgânicos foi adicionado gás oxigênio (99,99%, White Martins) na composição do gás auxiliar do plasma através de um controlador de fluxo adicional de gás (AGM-1, Varian), tal como descrito no Capítulo 5.

Reagentes e soluções analíticas

Os reagentes utilizados nesta seção foram os mesmos empregados no estudo apresentado no Capítulo 5 incluindo o solvente xileno (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México) bem como o padrão de S utilizado no preparo das soluções analíticas para calibração.

Preparo das microemulsões de biodiesel e amostras

O preparo das microemulsões de biodiesel foi realizado da mesma maneira que descrito no Capítulo 5, exceto pelo emprego de 1 mL de amostra de biodiesel e não até 3 mL de amostra como utilizado para a determinação em ICP OES que apresenta menor sensibilidade.

As amostras foram gentilmente cedidas pelo Dr. Marcos R. Monteiro (CCDM - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais / UFSCar) e a origem dessas amostras é desconhecida, ou seja, não se sabe a fonte de oleaginosa de produção das amostras A e B.

Material de referência certificado de óleo lubrificante (NIST 1848, Gaithersburg, MD, EUA) foi empregado para a avaliação da exatidão do procedimento. Uma vez que o óleo lubrificante não forma microemulsão a partir das condições utilizadas, aproximadamente 1 mg de SRM 1848 foi diluído em 10 mL de xileno e as microemulsões foram formadas a partir de 0,25 mL dessa solução.

6.4 Resultados e discussão

Estabilidade do plasma

Considerando que a introdução de microemulsões de biodiesel em ICP-QMS pode dificultar as determinações de enxofre devido à elevada quantidade de compostos orgânicos provenientes das amostras e dos reagentes empregados no preparo das microemulsões, gás oxigênio foi adicionado ao gás auxiliar do plasma, a fim de eliminar ou minimizar depósitos de compostos de carbono nos cones de amostragem e skimmer e minimizar o fundo sinal.

A vazão de introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foi escolhida considerando-se a eliminação total das emissões de bandas de Swan ($152,5 \text{ mL min}^{-1}$), que pode ser detectado visualmente devido a uma intensa coloração verde na ponta do plasma. É importante ressaltar que o aumento da vazão de oxigênio a 205 mL min^{-1} pode reduzir a intensidade de sinal do $^{13}\text{C}^+$ em aproximadamente 7,2 %, entretanto, ocorre uma depreciação da precisão e exatidão do procedimento. Provavelmente, esse comportamento está relacionado com o aumento das interferências isobáricas sobre a determinação de enxofre devido ao aumento da quantidade de gás O_2 no plasma. A fim de garantir a estabilidade do plasma, uma elevada potência de rádio-frequência (1,4 kW) também foi utilizada.

De acordo com a literatura, a redução da temperatura da câmara de nebulização pode reduzir a formação de óxidos e a quantidade de solvente introduzido no plasma e, conseqüentemente, melhorar a precisão das medidas. No entanto, não foi observado uma melhora na precisão quando a temperatura da câmara de nebulização foi reduzida de 2 para -5°C .

Efeito do IFS sobre a exatidão na determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel

Considerando que a contribuição de sinal de íons poliatômicos sobre os sinais analíticos na m/z 32 e 34 para determinação de enxofre é elevada, pequenas variações na formação desses íons poliatômicos interferentes podem deteriorar a exatidão. Assim, razões entre as intensidades de sinal analítico na m/z do analito e IFS foram realizados para todas as medidas, como branco, soluções de referência padrão para calibração e em microemulsões da amostra. O efeito da estratégia IFS sobre a exatidão na determinação de enxofre em microemulsão foi avaliada por amostras de biodiesel e óleo lubrificante de material de referência certificado (SRM 1848).

Como pode ser visto na Tabela 6.4.1, a determinação de S sem o método IFS é bastante depreciada e não foi observada concordância entre o teor encontrado e o teor de referência. Em alguns casos, intensa interferência espectral foi observada dificultando as determinações e impedindo inclusive a obtenção de uma curva analítica de calibração. Recuperações inadequadas foram obtidas mesmo a partir do monitoramento do isótopo ^{34}S , que é menos afetado por interferências espectrais do que o isótopo ^{32}S . Por outro lado, uma boa

concordância foi observada entre os teores de referência e os teores encontrados nas amostras usando o método IFS para todas as espécies de IFS avaliadas ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$) em determinações de $^{34}\text{S}^+$. Recuperações variaram de 76,9 a 105 %. Além disso, as concentrações de enxofre determinadas pelo procedimento desenvolvido estão de acordo em um nível de confiança de 95% com o teor certificado (SRM 1848).

É possível observar na Figura 6.4.1 (A) diferenças significativas de intensidade de sinal na m/z 34 para solução da amostra e sua respectiva solução padrão na curva de calibração (ambas as soluções contendo 5 mg L^{-1} de S). Por outro lado, empregando a espécie $^{36}\text{Ar}^+$ como IFS para determinações na m/z 34 (Figura 6.4.1 (B)) pode-se minimizar as interferências poliatômicas da matriz e as variações no plasma. Não foram observadas diferenças significativas em um nível de confiança de 95% entre as medidas da amostra e sua respectiva solução padrão na curva de calibração.

De acordo com a Figura 6.4.2 (A), é perceptível a diferença entre o sinal analítico (média ± 1 desvio padrão, $n = 5$) para solução da amostra e sua respectiva solução padrão na curva de calibração. Não foi observada exatidão na determinação de enxofre sem o método do IFS. Por outro lado, intensidades de sinal relativo (média ± 1 desvio padrão, $n = 5$) semelhantes foram observadas depois de dividir a intensidade do sinal analítico total na m/z 34 pela intensidade de sinal observado para a espécie IFS na m/z 38, como mostrado na Figura 6.4.2 (B). Esses resultados demonstraram que o método IFS foi eficaz para melhorar a exatidão em determinações de enxofre e foi essencial para a realização de análise direta de amostras de biodiesel introduzido no ICP-QMS na forma de microemulsões.

Um comportamento interessante observado a partir de 20 medidas consecutivas do branco analítico de microemulsão foi que as variações observadas na intensidade de sinal na m/z 32 foram as mesmas observadas na m/z 34, como é possível observar na Figura 6.4.3 (A e B). Além disso, o coeficiente de correlação (r) observado entre as intensidades de sinal nas m/z 32 e 34 para as mesmas 20 medidas consecutivas foi igual a 0,9726. Portanto, pode-se inferir que as fontes de interferências poliatômicas e variações no plasma influenciaram da mesma forma os sinais em ambas as m/z (32 e 34).

TABELA 6.4.1 – Efeito do IFS sobre a exatidão na determinação de enxofre em biodiesel e óleo lubrificante. Valores expressos como a média \pm desvio padrão (n = 3).

| Amostra | Referência | Sem IFS | 32/36 | 34/36 | 34/37 | 34/38 |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SRM 1848 (% massa) ^a | 2,3270 \pm 0,0043 ^b | - | 1,79 \pm 0,27 | 2,32 \pm 0,08 | 2,30 \pm 0,16 | 2,08 \pm 0,17 |
| Biodiesel A (mg L ⁻¹) | 5,0 | - | 5,07 \pm 0,70 | 4,96 \pm 0,17 | 5,24 \pm 0,33 | 4,44 \pm 0,32 |
| Biodiesel B (mg L ⁻¹) | 5,0 | 9,53 \pm 0,52 (m/z 34) | - | 4,63 \pm 0,39 | 5,25 \pm 0,13 | 4,63 \pm 0,30 |

^a Óleo lubrificante.

^b Média \pm incerteza expandida

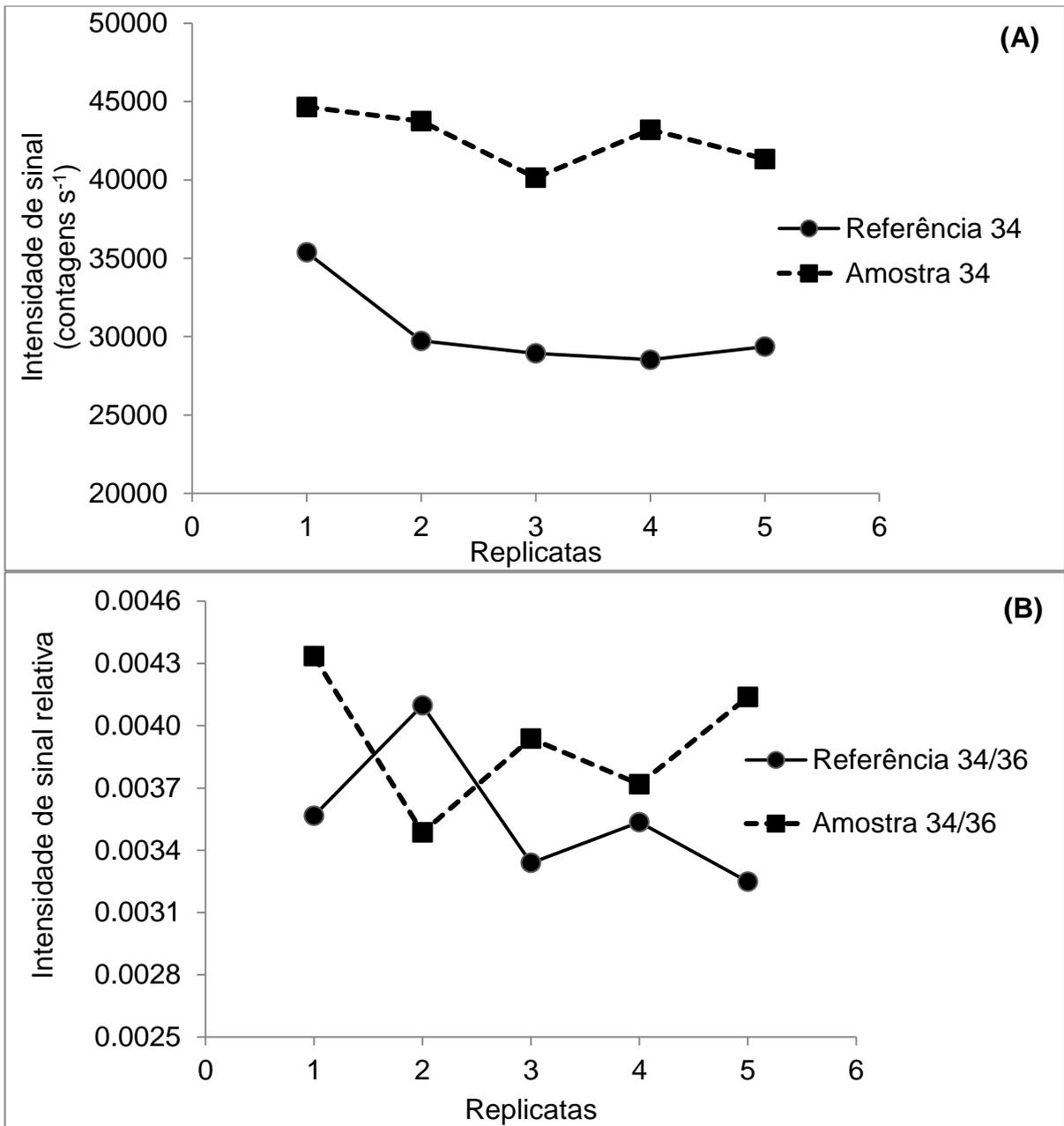


FIGURA 6.4.1 – Intensidades de sinal para solução de amostra e solução de referência contendo a mesma concentração que a amostra sem correção do método IFS (A) e após a correção por ³⁶Ar⁺ (B).

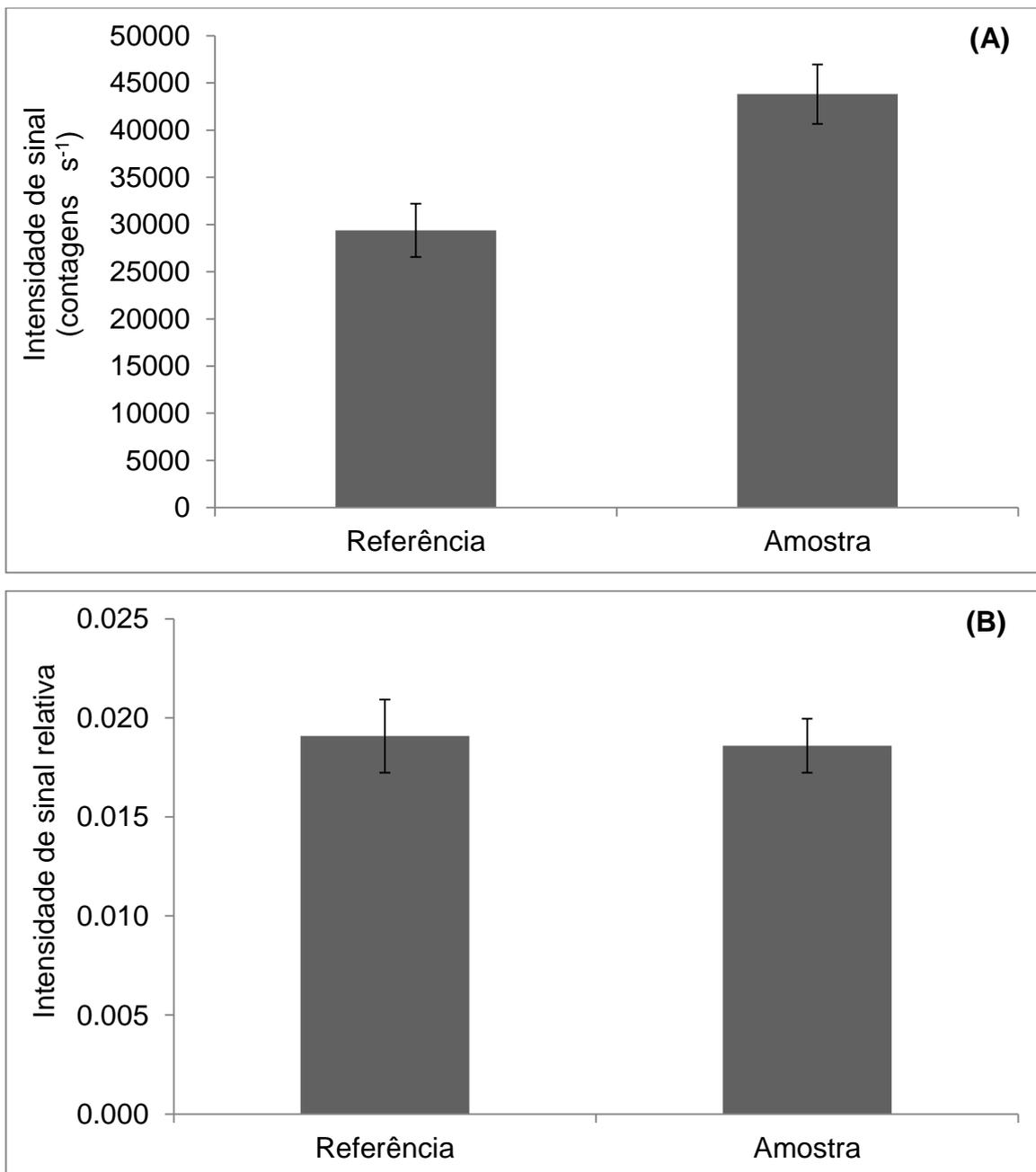


FIGURA 6.4.2 – Representação da correção do sinal de $^{34}\text{S}^+$ por $^{38}\text{Ar}^+$ (IFS) para solução de amostra e solução de referência contendo a mesma concentração de S que a amostra sem correção por método IFS (A) e após a correção por $^{34}\text{Ar}^+$ (B).

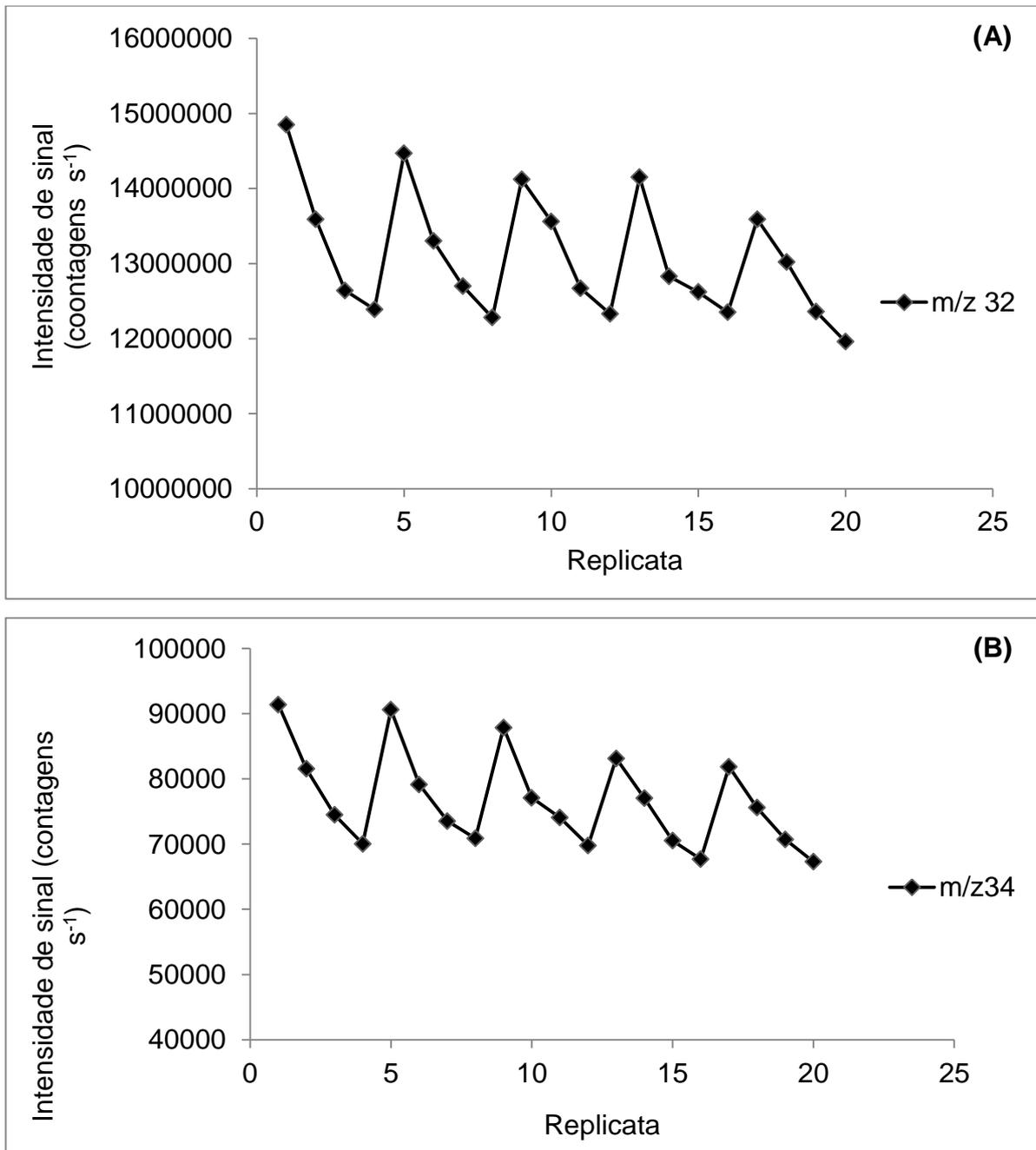


FIGURA 6.4.3 – Variação da intensidade de sinal de fundo observada em microemulsões na m/z 32 (A) e 34 (B).

A Figura 6.4.4 mostra o efeito de diferentes meios (plasma seco, HNO_3 1% v v⁻¹ e microemulsão) sobre a intensidade do sinal nas m/z 32 e 34 sem qualquer adição de S nas soluções. Como pode ser observado, os sinais analíticos nas m/z 32 e 34 aumentaram significativamente com o aumento da complexidade da solução introduzida no plasma. Assim, é possível considerar que a maior fonte de interferência espectral é o solvente (água ou n-propanol). Para a microemulsão, por exemplo, um aumento aproximado de 75% de intensidade de sinal na m/z 34 é

observado quando comparado com a intensidade de sinal obtida com o plasma seco. É interessante notar que a aplicação da estratégia de IFS pode corrigir o aumento significativo de intensidade de sinal, que provavelmente é causado por íons poliatômicos interferentes e/ou variações energéticas no plasma, considerando a significativa diferença no plasma entre plasma seco, solução de HNO_3 1 % v/v e microemulsão sem adição de S. Nenhuma diferença significativa pode ser observada entre as intensidades de sinal para as diferentes soluções quando realizada a divisão com o sinal do IFS que pode ser outra evidência da eficiência do método IFS para corrigir interferências espectrais.

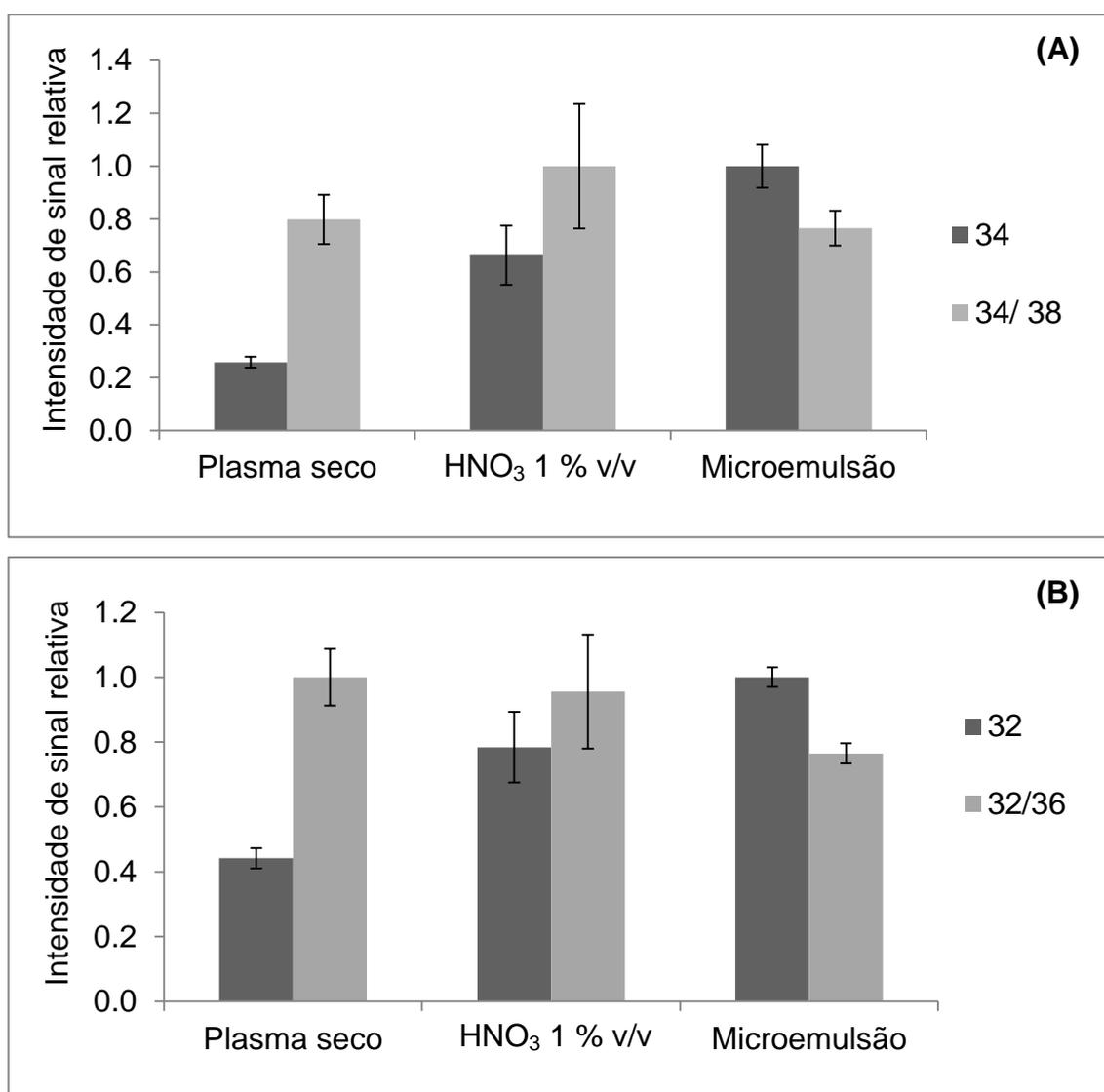


FIGURA 6.4.4 – Intensidade de sinal de fundo normalizada para diferentes meios e determinado com e sem correção pelo método IFS para m/z 34 (A) e m/z 32 (B).

Desempenho analítico do método

De acordo com a Tabela 6.4.2, o método IFS apresentou uma pequena redução nos valores de concentração equivalente ao sinal fundo (BEC) e desvio padrão relativo (RSD) obtido para 10 medições da solução de branco. Entretanto, os limites de detecção (LOD), calculados incorporando os valores de BEC e RSD⁸¹ foram melhorados para as razões 32/36, 34/36, 34/37, 34/38. É importante ressaltar que, empregando a estratégia IFS para a determinação de enxofre na m/z 34, o procedimento proposto atende as legislações de diferentes órgãos governamentais e agências em todo o mundo, atingindo diferentes níveis de restrição de enxofre.

TABELA 6.4.2 – Desempenho analítico do ICP-QMS para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel usando o método do IFS.

| m/z | BEC (mg L ⁻¹) | RSD (%) ^a | LOD ^b (mg L ⁻¹) |
|-------|---------------------------|----------------------|--|
| 34 | 30,8 | 9,6 | 9 |
| 32/36 | 23,6 | 5,4 | 4 |
| 34/36 | 4,2 | 8,1 | 1 |
| 34/37 | 10,2 | 4,3 | 1 |
| 34/38 | 3,5 | 7,8 | 0,8 |

^a RSD do branco do procedimento (n = 10).

^b Limites de detecção em microemulsões.

6.5 Conclusões parciais

A exatidão para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel foi atingida empregando-se o método IFS e nenhuma reação ou modificação instrumental pós-plasma foi utilizada. O mecanismo de correção via IFS não está completamente elucidado. Por outro lado, é provável que as espécies IFS e as espécies interferentes estejam relacionadas por processos no plasma e/ou por interações diretas ou indiretas e, portanto, a razão entre a intensidade de sinal analítico total e a intensidade de sinal da espécie IFS pode minimizar as variações na intensidade de sinal analítico total.

Capítulo 7

*Padrão de interferência (IFS) e
detecção de óxido como estratégias
para a determinação de enxofre em
diesel, biodiesel e óleo lubrificante
por ICP-MS*

7 - PADRÃO DE INTERFERÊNCIA (IFS) E DETECÇÃO DE ÓXIDO COMO ESTRATÉGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL, BIODIESEL E ÓLEO LUBRIFICANTE POR ICP-MS

7.1 Introdução

Várias estratégias têm sido propostas para superar limitações na determinação de enxofre por ICP-MS e uma dessas combina a cela de colisão e reação e determinações de diferentes analitos monitorando a razão massa/carga de seus respectivos óxidos.^{93,94} Uma alternativa para a determinação de óxidos sem usar uma cela de colisão e reação tem sido descrita em diferentes trabalhos publicados na literatura os quais baseiam-se na variação das condições de plasma para maximizar a formação de óxidos de S, ou seja, condições de baixa potência e temperatura do plasma, maior distância de amostragem e maior vazão do gás de nebulização – também chamado de plasma frio.^{95,96}

Espécies como $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ podem ser facilmente formadas no plasma (Equações 1 e 2).⁹⁷



Uma vez formadas, essas espécies são relativamente estáveis, com energias de dissociação de 5,47 e 2,91 eV, respectivamente.⁹⁷ Considerando-se esses dados e a alta energia de ionização do S, uma melhora na sensibilidade pode ser esperada comparando-se determinações de $^{32}\text{S}^+$ e $^{34}\text{S}^+$ em ICP-QMS sob condições de operação normais do plasma e as determinações de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ empregando condições do plasma que favoreçam a formação de óxidos. Em um trabalho recente, um estudo conduzido de maneira multivariada foi realizado para otimizar as condições de plasma e o limite de detecção (LOD) foi melhorado na ordem de 8,8 vezes para a determinação de S em condições de baixa potência e baixa temperatura do plasma.⁹⁸

Apesar de melhorias significativas na sensibilidade, a estratégia de formação de óxido apresenta limitações relacionadas com a exatidão. Nas razões

massa/carga 48 e 49 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$) o número de espécies interferentes ($^{12}\text{C}_4^+$, $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}_2^+$, $^{24}\text{Mg}_2^+$, $^{48}\text{Ca}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$, $^{13}\text{C}^{35}\text{ClH}^+$, $^{36}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}_2^+$) pode aumentar quando comparado com as espécies que interferem na m/z 32 e 34 empregando condições padrão de operação do plasma ($^{16}\text{O}_2^+$; $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}_2^+$; $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$, $^{17}\text{O}_2^+$; $^{15}\text{N}^{18}\text{OH}$; $(^{16}\text{OH})_2^+$).⁹⁸ Assim, os efeitos negativos sobre a exatidão podem ser superiores aos benefícios adquiridos em termos de sensibilidade, podendo portanto, ser necessário o uso de estratégias como compatibilização de matriz para que resultados exatos sejam obtidos.⁹⁸ Para análise de amostras complexas, tais como combustíveis, essa dificuldade é ainda mais agravada uma vez que é mais difícil a calibração com soluções que simulam a composição da matriz.

Discutiu-se no capítulo anterior a proposição e aplicação do método IFS para superar as dificuldades apresentadas pela presença de interferências poliômicas que afetam a exatidão das análises em ICP-QMS. Esse método foi utilizado para determinar As, K, P e Si em diferentes tipos de materiais de referência certificados e água de torneira com melhoria significativa de exatidão,⁹¹ bem como Fe, Mn e S em amostras alimentícias⁹² e S em microemulsões de biodiesel (apresentado no Capítulo 6).⁶⁹

7.2 Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar as estratégias de plasma frio e monitoramento da intensidade de sinal das espécies $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ nas razões massa/carga 48 e 49 bem como o método de padrão de interferência (IFS) usando espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com analisador de massa quadrupolar (ICP-QMS).

7.3 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

O mesmo espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado e amostrador automático descritos no Capítulo 6 foram utilizados nesse estudo. Argônio líquido com pureza de 99,999 % foi utilizado para alimentação do plasma (White Martins). O sistema de introdução da amostra do ICP-QMS é

composto por um nebulizador concêntrico e uma câmara de nebulização de duplo passo do tipo Scott, ambos de vidro.

As condições de operação do plasma foram otimizadas de modo a favorecer a máxima formação de óxidos e hidróxidos de S, os quais foram monitorizados nas razões massa/carga (m/z) 48 e 49 e as espécies IFS ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$) nas m/z 36, 37 e 38. A otimização das condições de vazão de gás de nebulização, potência de rádio-frequência aplicada e profundidade de amostragem foi realizada de forma univariada nos intervalos de 1,05 a 1,25 L min^{-1} , 0,85 a 1,05 kW e 5,0 a 6,5 mm, respectivamente. O tempo de integração de sinal também foi avaliado com o objetivo de aumentar a sensibilidade para a determinação das espécies $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$. Parâmetros como a razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) e concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) foram avaliados para o ajuste das melhores condições de análise. Limites de detecção (LOD) foram calculados incorporando os valores de BEC e SBR em ambas condições,⁸¹ i.e. no modo padrão de operação do plasma (m/z 34) e para a detecção de óxidos (m/z 48 e 49). Os parâmetros instrumentais estão apresentados na Tabela 7.3.1.

TABELA 7.3.1 – Condições de operação do instrumento de ICP-QMS empregadas no modo padrão de operação e no modo para a determinação de óxidos.

| Parâmetro | Condição de operação | |
|---|----------------------|-------------------|
| | Modo padrão | Deteção de óxidos |
| Vazão do gás do plasma (L min^{-1}) | 18,0 | 18,0 |
| Vazão do gás auxiliar (L min^{-1}) | 1,8 | 1,8 |
| Vazão do gás de nebulização (L min^{-1}) | 0,95 | 1,05 |
| Vazão do gás carregador (<i>Sheat gas</i>) (L min^{-1}) | 0,13 | 0,13 |
| Profundidade de amostragem (mm) | 5,5 | 6,0 |
| Potência aplicada de rádio-frequência (kW) | 1,40 | 1,05 |
| Tempo de integração de sinal (ms) | 10 | 20 |
| Temperatura da câmara de nebulização (°C) | 2 | 2 |

O mesmo forno de micro-ondas com cavidade e frascos de politetrafluoretileno (PTFE) utilizados no estudo apresentado no Capítulo 4 foi novamente utilizado para a digestão ácida das amostras.

Reagentes e soluções analíticas

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza analítica e a água utilizada foi previamente destilada e posteriormente desionizada. Frascos de vidro e polipropileno foram limpos conforme descrito nos capítulos anteriores.

Os reagentes utilizados para a digestão ácida das amostras e SRM 1848 bem como solução de referência estoque de S contendo 1000 mg L^{-1} foram os mesmos utilizados nos estudos apresentados no Capítulo 4.

Amostras e preparo de amostras

As amostras de biodiesel B100 e B5 empregadas neste estudo foram gentilmente fornecidas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). Essas amostras foram armazenadas em geladeira durante todo o período de estudo. O teor de enxofre na amostra de biodiesel B5 foi determinado previamente pelo método de referência ASTM-D-5453 sendo o valor encontrado de $0,1446 \% \text{ m v}^{-1}$. Material de referência certificado de óleo lubrificante (NIST 1848) foi empregado para a avaliação da exatidão do procedimento. Além disso, efetuou-se estudo de adição e recuperação para amostra de biodiesel.

Na etapa de preparo de amostras, aproximadamente 250 mg de amostras foram exatamente pesadas diretamente nos frascos de digestão e a digestão foi realizada segundo o procedimento descrito no Capítulo 4, com etapa de pré-digestão reduzido de 4 para 1 h sob temperatura ambiente. A digestão total das amostras foi realizada de acordo com o programa de aquecimento apresentado na Tabela 7.3.2. O programa de aquecimento foi ligeiramente alterado porque o sensor de temperatura externo foi substituído por um novo sensor e a temperatura interna pôde ser controlada.

Após a digestão, os frascos foram resfriados à temperatura ambiente antes da transferência dos digeridos para frascos de polipropileno com capacidade de 15 mL e o volume de cada frasco foi completado para 13 mL com água destilada e desionizada. O procedimento foi realizado em triplicada para cada amostra e uma etapa posterior de diluição foi realizada antes das análises para assegurar que as concentrações dos analitos estavam dentro da faixa de resposta linear das curvas de calibração e a concentração ácida não superior a $5 \% \text{ v v}^{-1}$.

TABELA 7.3.2 – Programa de aquecimento do forno de micro-ondas empregado para digestão ácida das amostras.

| Etapa | Potência aplicada (W) | Tempo (min) | Temperatura (° C) |
|-------|-----------------------|-------------|-------------------|
| 1 | 250 | 2 | 80 |
| 2 | 0 | 3 | 80 |
| 3 | 550 | 4 | 120 |
| 4 | 650 | 5 | 180 |
| 5 | 750 | 5 | 200 |

7.4 Resultados e Discussão

Avaliação dos parâmetros analíticos para melhora da sensibilidade e limites de detecção

A estratégia de emprego de condições adequadas para a formação de óxido e hidróxido de enxofre sem a utilização de uma cela de reação e colisão ou a adição de oxigênio na composição do plasma foi avaliada assim como em alguns trabalhos prévios na literatura.^{95,96} A busca por um melhor desempenho analítico nas determinações de enxofre em análises de combustíveis foi realizada avaliando parâmetros como BEC e SBR de modo a estabelecer as condições ideais para as determinações de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$.

A primeira variável otimizada foi a potência aplicada de rádio-frequência a qual foi avaliada nas potências de 0,85; 0,90; 0,96; 1,00 e 1,05 kW. Variando-se a potência de 0,85 para 1,05 kW o valor de SBR foi aumentou de 0,88 para 5,64 enquanto o valor de BEC diminuiu de 1,13 para 0,17 mg L⁻¹ para a m/z 48. A mesma tendência de aumento de SBR e diminuição de BEC em função do aumento da potência foi observada na m/z 49 bem como quando empregando o método IFS. Avaliando a profundidade de amostragem nas posições 5,0; 5,5; 6,0 e 6,5 mm os melhores resultados foram observados na posição 5,0 e 6,5 para as m/z 48 e 49, respectivamente. Porém, uma condição de compromisso para a determinação simultânea das duas espécies foi adotada, 6,0 mm. Nessa condição, não houve perdas significativas de desempenho considerando os valores de BEC e SBR para a determinação de enxofre. A vazão do gás de nebulização foi avaliada nas vazões 1,05; 1,10; 1,15; 1,20 e 1,25 L min⁻¹ e o maior valor de SBR e menor

valor de BEC foram observados quando empregando $1,05 \text{ L min}^{-1}$ ao contrário do esperado, pois o aumento da vazão do gás de nebulização diminui o tempo de residência dos átomos no plasma favorecendo a formação de óxidos. Por outro lado, considerando que esses resultados foram obtidos empregando uma baixa potência aplicada de rádio-frequência (1,05 kW) e maior distância de amostragem (6,0 mm), é possível que sob essas condições seja necessário um maior tempo de residência dos átomos no plasma uma vez que essa condição é similar àquela empregada por KOPLÍK *al.*⁹⁹ Outra possibilidade é que, como teoricamente é esperado que o aumento da vazão de nebulização favoreça a formação de óxidos, as condições de vazão do gás de nebulização estudados tenham sido demasiado baixas para o sistema em questão. Por último, o tempo de aquisição de sinal foi avaliado em 10, 20, 40 e 60 ms em função dos limites de detecção obtidos em cada uma das condições. Com o aumento do tempo de aquisição de sinal maiores intensidades de sinais analíticos foram observadas e melhores valores de sensibilidade e limites de detecção foram obtidos. Entretanto, no presente estudo, a redução de limite de detecção observada quando empregando 60 ms não atingiu o valor de ao menos 2,5 vezes menor do que o valor observado quando empregando 20 ms. Portanto, todas as determinações de enxofre monitorando as m/z 48 e 49 com e sem o emprego do método IFS foram realizadas sob as condições otimizadas: 1,05 kW de potência aplicada de rádio-frequência, 6,0 mm de profundidade de amostragem, $1,05 \text{ L min}^{-1}$ para vazão do gás de nebulização e 20 ms de tempo de integração de sinal (Tabela 7.3.1).

Foram calculados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumentais para ambas as espécies monitoradas de enxofre (m/z 48 e 49) e os resultados foram comparados com os valores obtidos em condições normais do plasma (m/z 34). A partir da Tabela 7.4.1, pode-se verificar uma significativa redução dos valores de LOD utilizando-se estratégia de formação de óxido de enxofre. Esses resultados são particularmente expressivos uma vez que nem mesmo uma curva linear de calibração foi obtida monitorando-se a m/z 32 devido à intensa interferência das espécies $^{16}\text{O}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}_2^+$ e $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$. Também pode ser observado que a utilização do método IFS tem um efeito mínimo sobre a sensibilidade, como já previamente discutido por DONATI *et al.*⁹¹ e AMAIS *et al.*⁹². Por outro lado, a combinação do emprego de condições para a formação de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ e método IFS proporcionou uma significativa redução dos valores de

LOD quando comparada com os valores obtidos sob condição padrão de operação do plasma, sem aplicar a estratégia IFS. Os valores de LOD e LOQ foram calculados considerando os valores de BEC e desvio padrão relativo do branco (RSD, n = 20).⁸¹

Tabela 7.4.1– Comparação da sensibilidade de ICP-QMS em modo de operação padrão e para a determinação de óxidos com e sem o emprego do método IFS.

| Espécie | m/z | Condição do plasma | BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| S ⁺ | 34 | Modo padrão | 30000 | 9000 | 30000 |
| SO ⁺ | 48 | Detecção de óxido | 200 | 50 | 200 |
| SO ⁺ /Ar ⁺ | 48/36 | Detecção de óxido | 100 | 90 | 300 |
| SO ⁺ /ArH ⁺ | 48/37 | Detecção de óxido | 200 | 40 | 200 |
| SO ⁺ /Ar ⁺ | 48/38 | Detecção de óxido | 100 | 60 | 200 |
| HSO ⁺ | 49 | Detecção de óxido | 400 | 300 | 900 |
| HSO ⁺ /Ar ⁺ | 49/36 | Detecção de óxido | 300 | 200 | 700 |
| HSO ⁺ /ArH ⁺ | 49/37 | Detecção de óxido | 400 | 200 | 600 |
| HSO ⁺ /Ar ⁺ | 49/38 | Detecção de óxido | 300 | 200 | 600 |

Os valores de BEC e LOD observados neste trabalho são maiores do que alguns encontrados na literatura para as determinações de óxidos empregando cela de reação e colisão.^{8,19} Entretanto, é importante ressaltar que, nesses casos, foi utilizada uma cela fechada e pressurizada com O₂ que apresenta um ambiente mais controlado em termos de pressão contribuindo para uma geração mais eficiente dos óxidos do analito, o que resulta em melhores limites de detecção. Por outro lado, os resultados apresentados na Tabela 7.4.1 são similares ao trabalho realizado por CIAVARDELLI et al.,⁹⁸ que determinaram SO⁺ e PO⁺ sob condições de plasma frio. Considerando-se a concentração do analito em combustíveis e os fatores de diluição de amostras inerente ao procedimento de digestão, o uso da estratégia de formação de óxido e o emprego do método IFS proporcionaram LODs

que variam de 16 a 120 mg kg⁻¹ para a determinação de S, cumprindo os requisitos da legislação para diesel B5 S500 vendido no Brasil, o qual deve conter no máximo 500 mg kg⁻¹ de S.

Estudo de interferências

Diferentes autores têm publicado estudos com as principais interferências espectrais que potencialmente podem afetar a exatidão da determinação de S utilizando tanto o modo padrão de operação do plasma bem como na condição para favorecer a formação do óxido em ICP-QMS.^{95,96,98} Vários íons poliatômicos formados por nitrogênio, carbono e oxigênio podem apresentar m/z semelhante aos valores de m/z das espécies ³²S¹⁶O⁺ e ³²S¹⁶OH⁺ que não podem ser resolvidos em um ICP-QMS.^{95,96,98} Os isótopos de Mg e Ca aparentam não ter efeito significativo sobre as determinações de ³²S¹⁶O⁺.^{56,98} Além disso, considerando baixos níveis de Ti nas amostras de combustível, elemento esse que apresenta um isótopo na m/z 48, não é esperado que esse elemento afete a exatidão da determinação de ³²S¹⁶O⁺. Uma fonte adicional de interferência espectral é a possível interferência de ³¹P¹⁶OH⁺ sobre as determinações de ³²S¹⁶O⁺. Esse íon poliatômico pode ser facilmente formado no plasma pela reação termodinamicamente favorável com água (Equação (3)),⁹⁷ a qual apresenta uma velocidade de reação (k = 5,5 x 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹) maior do que a velocidade de reação de formação apresentada para a formação de ³²S¹⁶O⁺ (k = 1,8 x 10⁻¹¹ cm³ s⁻¹, Equação 1).



Considerando-se que outras espécies interferentes foram mais detalhadamente estudadas em trabalhos anteriores,^{30,98} foram realizados estudos de avaliação dos efeitos de interferência do ³¹P¹⁶OH⁺ sobre a exatidão das determinações de ³²S¹⁶O⁺. Nesse caso, diferentes concentrações P foram adicionadas às soluções contendo 1 mg L⁻¹ de S e o sinal do analito (m/z 48) e das espécies IFS (m/z 36, 37 e 38) foram monitoradas. Na Figura 7.4.1, estão apresentados os resultados desse estudo de interferência.

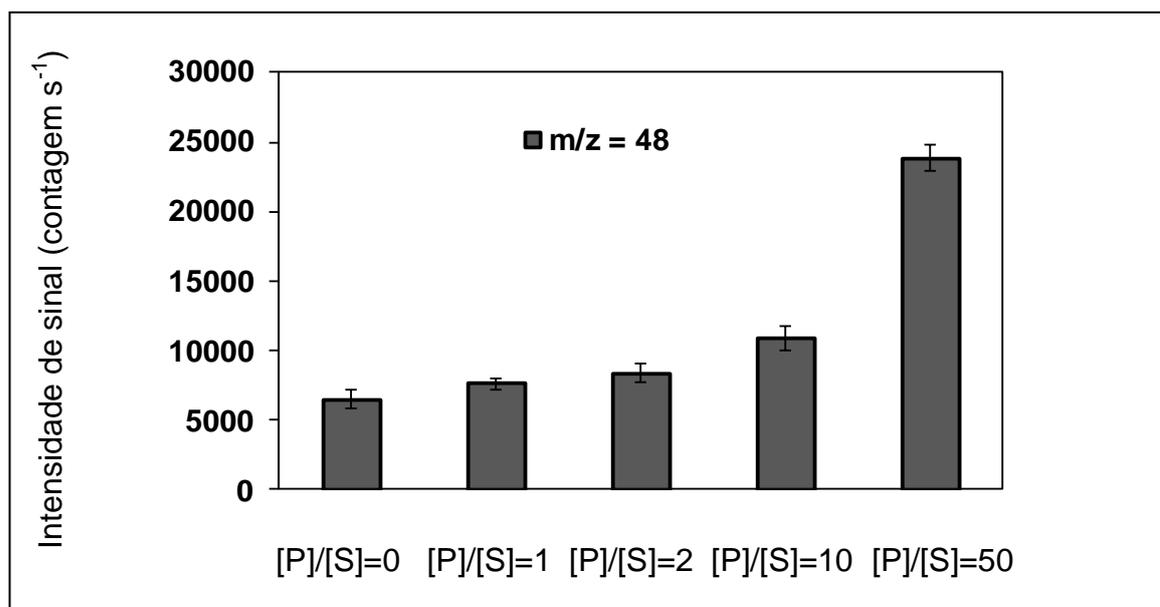


FIGURA 7.4.1 – Efeitos de interferência de P ($^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$) sobre $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ determinado por ICP-QMS. Intensidades de sinal na m/z 48 em soluções contendo 1 mg L^{-1} de S e contendo 0, 1, 2, 10, ou 50 mg L^{-1} de P.

Como pode ser observado, a exatidão em determinações na m/z 48 por ICP-QMS pode ser significativamente comprometida para amostras com proporções de $[\text{P}]/[\text{S}]$ igual ou superior a 2 (Figura 7.4.1). É interessante notar que, pelo emprego do método de IFS, que é realizado dividindo-se o sinal analítico total pelo sinal de uma espécie de argônio ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ ou $^{38}\text{Ar}^+$), melhores resultados podem ser alcançados mesmo sob alta concentrações do íon interferente (Figura 7.4.2). As espécies do IFS foram eficazes na redução do efeito do aumento da concentração de P sobre as determinações de S na m/z 48 até em proporção $[\text{P}]/[\text{S}] = 10$. Como discutido em trabalhos anteriores,^{91,92} a eficácia do método IFS pode estar relacionada com reações diretas ou indiretas complexas no plasma e depende da similaridade de comportamentos entre o íon interferente e as espécies IFS. Portanto, a partir dos resultados apresentados na Figura 7.4.2, pode ser inferido que $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$ pode participar em diferentes conjuntos de reações que ocorrem no plasma, as quais podem variar de acordo com a concentração de P no meio. Assim, para níveis mais baixos de P, $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$ e as espécies IFS podem apresentar comportamento semelhante, enquanto que perfis diferentes podem surgir em concentrações mais elevadas de P, sendo observado que o método (IFS) não corrigiu o efeito de interferência quando a $[\text{P}]/[\text{S}]$ é igual a 50 (Figura 7.4.2).

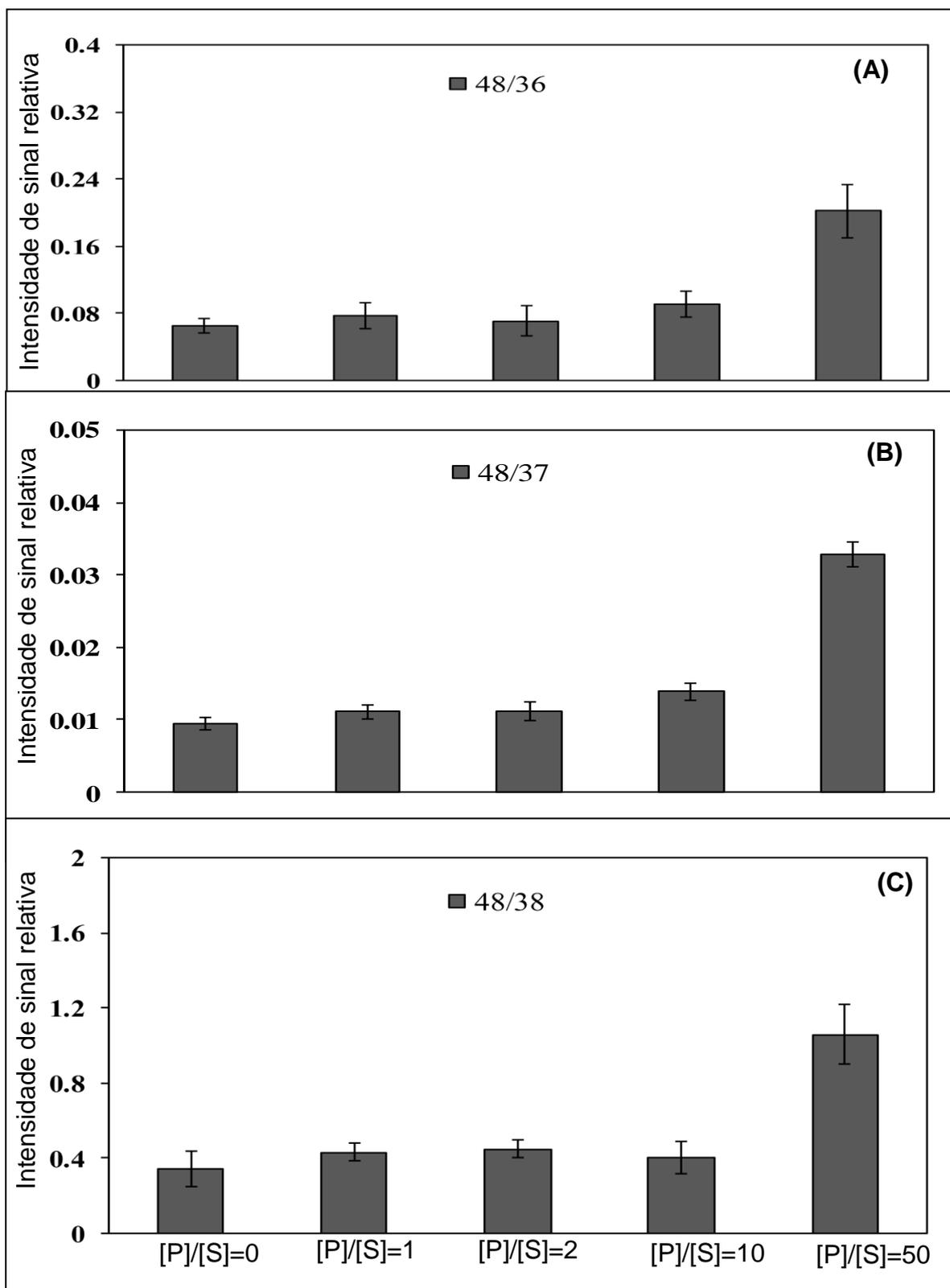


FIGURA 7.4.2 – Efeitos do emprego do método IFS na exatidão do ICP-QMS para as determinações de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ na m/z 48. Intensidades relativas para soluções contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de S e 0, 1, 2, 10, ou 50 mg L^{-1} de P. (A) Razão sinal analítico / $^{36}\text{Ar}^+$. (B) Razão sinal analítico / $^{36}\text{ArH}^+$. (C) Razão sinal analítico / $^{38}\text{Ar}^+$.

Avaliação da exatidão do procedimento

O método IFS foi utilizado neste trabalho como uma simples e potencialmente eficaz alternativa para melhorar a exatidão e superar uma das principais limitações da estratégia de determinação de um elemento usando seu óxido.⁹⁸ Os resultados para as determinações com e sem a utilização do método IFS estão apresentados na Tabela 7.4.2. Melhorias significativas podem ser observadas no caso da determinação da espécie $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$, empregando o método IFS com qualquer uma das espécies de argônio avaliadas, contudo o método IFS não foi suficiente para superar as interferências nas determinações na m/z 48, portanto, na Tabela 7.4.2 só são apresentados resultados para m/z 48 para óleo lubrificante (NIST SRM 1848) de modo a ilustrar a dificuldade do método para atingir a exatidão na determinação de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$. Os valores foram superestimados para a determinação de S na m/z 48 mesmo usando o método IFS podem estar relacionados com a sobreposição da espécie $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$ e/ou $^{48}\text{Ca}^+$ sobre o sinal de $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$. Aplicando o teste t de Student em um nível de confiança de 95% não foram observadas diferenças significativas entre os valores de referência e aqueles obtidos com o emprego do método IFS usando a espécie IFS ^{36}ArH (exceto para determinações a m/z 48). O desempenho superior da espécie IFS $^{36}\text{ArH}^+$ na maioria das determinações pode estar relacionado com perfis de sinais semelhantes entre essa espécie e o íon interferente em um plasma menos energético. As condições de plasma frio podem ter um efeito semelhante sobre a formação dos íons $^{36}\text{ArH}^+$ e espécies poliatômicas interferentes levando a comportamentos semelhantes no plasma.

TABELA 7.4.2 - Exatidão do método de monitoramento do óxido de S para determinações de S biodiesel, diesel e óleo lubrificante por ICP-QMS.

| Amostra | m/z | Referência | Determinado ^a | Recuperação (%) |
|-----------------------------------|-------|------------------------------|--------------------------|-----------------|
| Óleo lubrificante ^b | 48 | 2,3270 ± 0,0043 ^c | 4,513 ± 0,208 | 194 |
| | 48/36 | | 4,403 ± 1,437 | 189 |
| | 48/37 | | 4,091 ± 0,370 | 176 |
| | 48/38 | | 4,561 ± 0,942 | 196 |
| | 49 | | 2,836 ± 0,224 | 122 |
| | 49/36 | | 2,390 ± 0,095 | 103 |
| | 49/37 | | 2,518 ± 0,198 | 108 |
| | 49/38 | | 2,570 ± 0,087 | 110 |
| Diesel B5 ^d | 49 | 0,1446 ^c | 0,252 ± 0,028 | 174 |
| | 49/36 | | 0,140 ± 0,051 | 97 |
| | 49/37 | | 0,125 ± 0,014 | 86 |
| | 49/38 | | 0,124 ± 0,045 | 86 |
| Biodiesel | 49 | 5,0 ^e | 4,8 ± 0,3 | 96 |
| | 49/36 | | 5,8 ± 1,4 | 116 |
| | 49/37 | | 4,8 ± 0,6 | 96 |
| | 49/38 | | 6,2 ± 1,4 | 124 |

^a média ± desvio padrão, n = 3; ^b NIST SRM 1848 e valor expresso como média ± incerteza expandida; ^c Unidade de concentração, % massa; ^d Amostra de referência previamente analisada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais; ^e Unidade de concentração, mg L⁻¹.

7.5 Conclusões parciais

Tal como anteriormente discutido, a determinação de S por ICP-QMS não é uma tarefa simples e diferentes estratégias vêm sendo propostas por diferentes autores para melhorar a sensibilidade e exatidão em aplicações de rotina. A principal vantagem do procedimento aqui apresentado é a sua simplicidade. Nenhuma modificação instrumental, introdução de gases, ou células de reação e colisão são necessárias. Sensibilidades adequadas e exatidão foram alcançadas ajustando-se as condições de operação do plasma e monitorando-se as espécies de argônio.

Quando comparado com a condição padrão de operação do plasma e introdução de amostra em meio aquoso, a combinação do método IFS e o monitoramento do óxido do analito possibilitou uma significativa melhora dos valores de LODs de até 30 vezes.⁹² Limites de quantificação na ordem de mg L^{-1} são adequados para algumas legislações governamentais em que ainda são permitidos teores elevados de S em diesel e misturas com biodiesel, como é o caso do Brasil que ainda permite o uso de diesel contendo 500 mg kg^{-1} de enxofre.

Por outro lado, a principal desvantagem desse procedimento é a necessidade de digerir as amostras. A análise direta de combustíveis empregando baixos valores de potência do plasma poderia levar a resultados com baixa exatidão e precisão. A análise de combustíveis empregando uma simples etapa de diluição da amostra em solvente orgânico, mesmo fazendo a introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma, pode aumentar a intensidade dos efeitos de matriz em um plasma menos energético e pode comprometer a confiabilidade dos resultados bem como favorecer a deposição de compostos de carbono na tocha bem como nos cones de amostragem e skimmer.

O procedimento desenvolvido é uma alternativa simples e eficaz que pode ser facilmente implementada em análises de rotina de combustíveis para as determinações de S por ICP-QMS.

Capítulo 8

*Método do padrão de interferência:
evidência de princípio,
potencialidades e limitações*

8 - MÉTODO DO PADRÃO DE INTERFERÊNCIA: EVIDÊNCIA DE PRINCÍPIO, POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES

8.1 Introdução

O método padrão de interferência (IFS) apresentou-se adequado para superar interferências poliatômicas na determinação de diferentes elementos (As, Fe, K, Mn, P, S e Si) e mostrou-se eficiente tanto em aplicações com soluções de amostras aquosas^{91,92} quanto em soluções orgânicas contendo elevada concentração de compostos de carbono, como nas microemulsões apresentadas no Capítulo 6.

Apesar de os autores terem tentado explicar o princípio do método IFS e suas limitações nos trabalhos publicados,^{91,92} houve dificuldade para a discussão dos resultados considerando-se a ainda parcial compreensão dos fundamentos subjacentes ao método.

Assim, a proposta desse estudo é investigar o princípio, aplicações e as limitações do método IFS usando um espectrômetro de massa de alta resolução para monitorar o comportamento das espécies de analitos, interferentes e espécies IFS completamente separadas e verificar se há concordância com a hipótese proposta de que as espécies IFS e interferentes sofrem flutuações similares no plasma.

8.2 SF-ICP-MS

O analisador de massa de arranjo com setor eletromagnético é considerado um analisador de alta resolução e a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresenta R de aproximadamente 10.000, a qual é suficiente para resolver grande parte das interferências espectrais.¹⁰⁰ Esse consiste na combinação do emprego de um campo magnético e um analisador eletrostático para a separação das massas. O feixe iônico que emerge da fonte de íons com velocidade média constante é, em seguida, acelerado antes de entrar no analisador de massas pela fenda de entrada. No espectrômetro, os íons encontram as linhas de força do campo eletromagnético perpendicular à velocidade dos íons, isso provoca um desvio na trajetória circular com raio de curvatura R dos íons. Através da variação contínua do campo magnético e do potencial de aceleração em função

do tempo é possível fazer uma varredura de íons de diferentes massas, ou seja, a separação dos íons é dependente da velocidade, campo magnético, massa e carga dos íons. Após a saída do setor magnético, os íons de mesma m/z não possuem necessariamente a mesma energia cinética, mas sim, uma faixa de energia. Portanto, o emprego de um analisador eletrostático faz-se necessário no sentido de corrigir a distribuição energética dos íons. Esse analisador consiste em dois pratos curvos com diferença de potencial de 0,5 a 1 kV, um carregado positivamente e outro negativamente. Por fim, o feixe de íons que atravessa a fenda de saída se caracteriza pela mesma razão massa/carga e mesma energia cinética.^{61,100,101}

Considerando a elevada resolução espectral com a tecnologia apresentada, é possível, portanto, usar essa tecnologia para investigar o método IFS.

8.3 Objetivo

O principal objetivo foi monitorar o comportamento de espécies interferentes e IFS em espectrômetro de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS) em modo de alta resolução e tentar esclarecer o princípio do método IFS.

8.4 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

Um espectrômetro de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS) (Element XR, Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) equipado com amostrador automático (ESI, Elemental Scientific, Omaha, Nebraska, EUA) foi utilizado em todos os experimentos. Esse instrumento apresenta um analisador de massa de dupla focalização o qual consiste na combinação do emprego de um campo magnético e um analisador eletrostático para a separação das razões massa/carga. O sistema de detecção é constituído por um dinodo e um multiplicador de elétrons secundário (secondary electron multiplier - SEM), o qual apresenta mais 19 dinodos com intuito de amplificar o sinal analítico a partir da formação de uma cascata de elétrons, e um coletor de Faraday. O coletor de Faraday é apenas utilizado em determinações de elementos presentes em elevadas concentrações, por exemplo, a determinação de enxofre em carvão que apresenta

4,73 % de S (SRM 2685b). A Tabela 8.4.1 apresenta as condições operacionais do instrumento utilizado nesta etapa do trabalho. A Tabela 8.4.2 apresenta as massas específicas de cada íon monitorado. Todas as medidas foram realizadas com tempo de integração de 0,01 s, 15 varreduras/replicata e 3 replicatas por medida, totalizando 45 varreduras/medida.

TABELA 8.4.1 - Condições operacionais do instrumento de SF-ICP-MS em modo de alta resolução.

| Parâmetro | Valor |
|--|--------|
| Potência aplicada de rádio-frequência (kW) | 1,35 |
| Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹) | 16,0 |
| Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹) | 0,8 |
| Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹) | 1,355 |
| Tipo de varredura | E-Scan |
| Modo de detecção | Triplo |
| Resolução | 10.000 |

O sistema de introdução de amostras é constituído por um nebulizador concêntrico e uma câmara de nebulização em que uma câmara de arranjo ciclônico é combinada com uma câmara de duplo passo (ESI, Elemental Scientific). Esse sistema de introdução de amostras proporciona uma maior homogeneidade e menores gotas das amostras líquidas introduzidas com maior precisão. O sistema de refrigeração Peltier foi utilizado para favorecer uma menor formação de óxidos. Um amostrador automático (SC-E2, ESI, Elemental Scientific) foi utilizado.

TABELA 8.4.2 - Espécies monitoradas e a respectiva janela de massa espectral.

| Espécie monitorada | Janela de massa espectral (uma) |
|----------------------------------|---------------------------------|
| HH^{16}O^+ | 18,007 - 18,010 |
| $\text{HH}^{16}\text{OH}^+$ | 19,015 - 19,017 |
| $^{28}\text{Si}^+$ | 27,975 - 27,398 |
| $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ | 27,993 - 27,996 |
| $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ | 28,004 - 28,007 |
| $^{32}\text{S}^+$ | 31,970 - 31,974 |
| $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ | 31,987 - 31,991 |
| $^{34}\text{S}^+$ | 33,965 - 33,969 |
| $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ | 33,991 - 33,996 |
| $^{15}\text{N}^{18}\text{OH}^+$ | 34,004 - 34,009 |
| $^{36}\text{Ar}^+$ | 35,965 - 35,969 |
| $^{36}\text{ArH}^+$ | 36,973 - 36,977 |
| $^{38}\text{Ar}^+$ | 37,960 - 37,965 |
| $^{39}\text{K}^+$ | 38,961 - 38,966 |
| $^{38}\text{ArH}^+$ | 38,968 - 38,972 |
| $^{56}\text{Fe}^+$ | 55,931 - 55,938 |
| $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ | 55,953 - 55,960 |
| $^{57}\text{Fe}^+$ | 59,931 - 56,938 |
| $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ | 56,961 - 56,968 |
| $^{75}\text{As}^+$ | 74,916 - 74,926 |
| $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ | 74,926 - 74,935 |

Reagentes e soluções analíticas

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza analítica e água desionizada foi obtida a partir de um sistema Milli-Q Element (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm. Para o preparo de soluções HNO_3 67-70 % (m/m) e HCl 34-37 % (m/m) (Optima, Fisher Scientific, Fairlawn, NJ, EUA) foram empregados. Soluções de referência certificadas de As (SRM 3103a), Fe (SRM 3126a), K (SRM 3141a), S (SRM 3154) e Si (SRM 3150) e o material de referência certificado elementos traço em água - SRM 1643e foram utilizados no desenvolvimento deste estudo (NIST, Gaithersburg, MD, EUA). Água de torneira coletada imediatamente antes do preparo de soluções também foi

utilizada nos estudos de comportamento de espécies IFS e experimentos de adição e recuperação.

8.5 Resultados e discussão

Avaliação do comportamento das espécies interferentes e IFS em SF-ICP-MS em modo de alta resolução

Potássio

A exatidão na determinação de $^{39}\text{K}^+$ por ICP-QMS é severamente comprometida pela interferência espectral causada pelo íon poliatômico $^{38}\text{ArH}^+$. Monitorando tanto a intensidade de sinal do íon do analito (I_A , $^{39}\text{K}^+$) quanto a intensidade de sinal do principal íon interferente (I_I , $^{38}\text{ArH}^+$) em uma solução contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ K por SF-ICP-MS modo de alta resolução, foi observado que I_I é 7,5 vezes maior do que I_A . Portanto, de acordo com dados publicados anteriormente por DONATI et al.,⁹¹ uma variação de 5 % no sinal de $^{38}\text{ArH}^+$ iria apresentar uma recuperação de 137,5 % em determinação usando um ICP-QMS. É esperado que para um analisador de massa quadrupolar as intensidades de sinais para ambas as espécies sejam superiores, considerando que em modo de alta resolução ocorre uma transmissão de íons de apenas aproximadamente 2% quando comparado em baixa resolução, entretanto, é possível que a razão I_I/I_A seja próxima. Considerando que uma espécie IFS tenha o mesmo comportamento do íon poliatômico interferente, a variação do sinal de interferência poderia ser minimizada por meio da relação sinal analítico total/sinal do IFS em todas as soluções de branco, referência para calibração e amostras, o que melhoraria a exatidão das determinações.

A Figura 8.5.1 mostra os perfis dos sinais do íon poliatômico interferente $^{38}\text{ArH}^+$ e das espécies IFS, $^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$, introduzindo-se alternativamente solução de referência de K diluída em HNO_3 a 1% v/v (0, 1, 5, 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$) e o material de referência certificado de elementos traço em água (SRM 1643e) diluído em HNO_3 a 1% v/v (para uma concentração final de K de 0, 1, 5, 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$) em um instrumento SF-ICP-MS operado em modo de alta resolução. As intensidades de sinais relativos foram normalizadas para ajuste na mesma escala (ou seja, todos os sinais de determinada espécie foram divididos pelo maior sinal observado).

Como pode ser visto, nesse caso, as espécies IFS e o íon $^{38}\text{ArH}^+$ apresentam exatamente as mesmas flutuações no plasma. É possível que as diferentes variações de sinal observadas para o branco e as replicatas de soluções da amostra sejam um resultado de pequenas variações de parâmetros tais como a temperatura, número de íons e elétrons no plasma, bem como a densidade local de elétrons e diferentes processos termoquímicos. Assim, tanto as espécies interferentes quanto as naturalmente presentes no plasma (IFS) apresentam as mesmas variações, positivas ou negativas. É importante ressaltar que, mesmo que as variações observadas no plasma e nas intensidades de sinal dos interferentes sejam mínimas, a influência do sinal do interferente sobre o sinal analítico é elevada, provocando erros na exatidão das determinações.

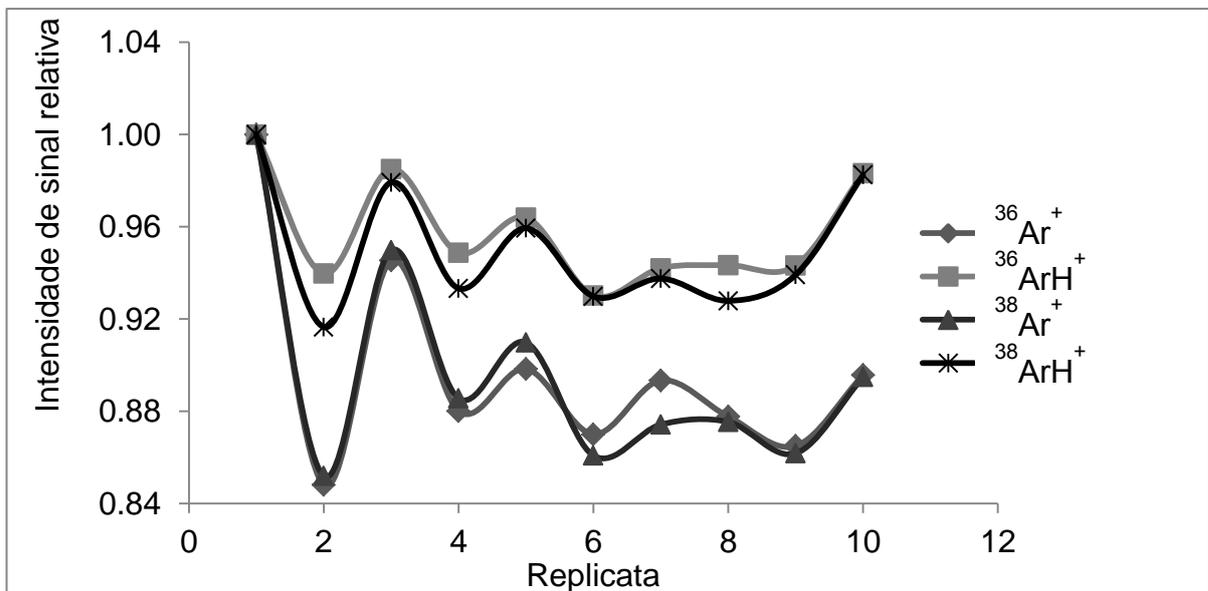


FIGURA 8.5.1 - Representação do comportamento do íon interferente $^{38}\text{ArH}^+$ e das espécies IFS ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$) introduzindo-se solução de referência de K em HNO_3 1% v/v (branco, 1, 5, 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ - replicatas 1, 3, 5, 7 e 9, respectivamente) e SRM 1643e diluído em HNO_3 1% v/v para obter concentração de K final de 0, 1, 5, 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6, 8 e 10, respectivamente).

Como esperado, a espécie IFS $^{36}\text{ArH}^+$ apresenta o comportamento que mais se assemelha ao comportamento do íon interferente ($^{38}\text{ArH}^+$), provavelmente porque essas espécies são constituídas pelos mesmos átomos. Assim, tanto a espécie interferente quanto as espécies IFS sofrem as mesmas flutuações de sinal. Embora, em uma escala ligeiramente diferente, as outras

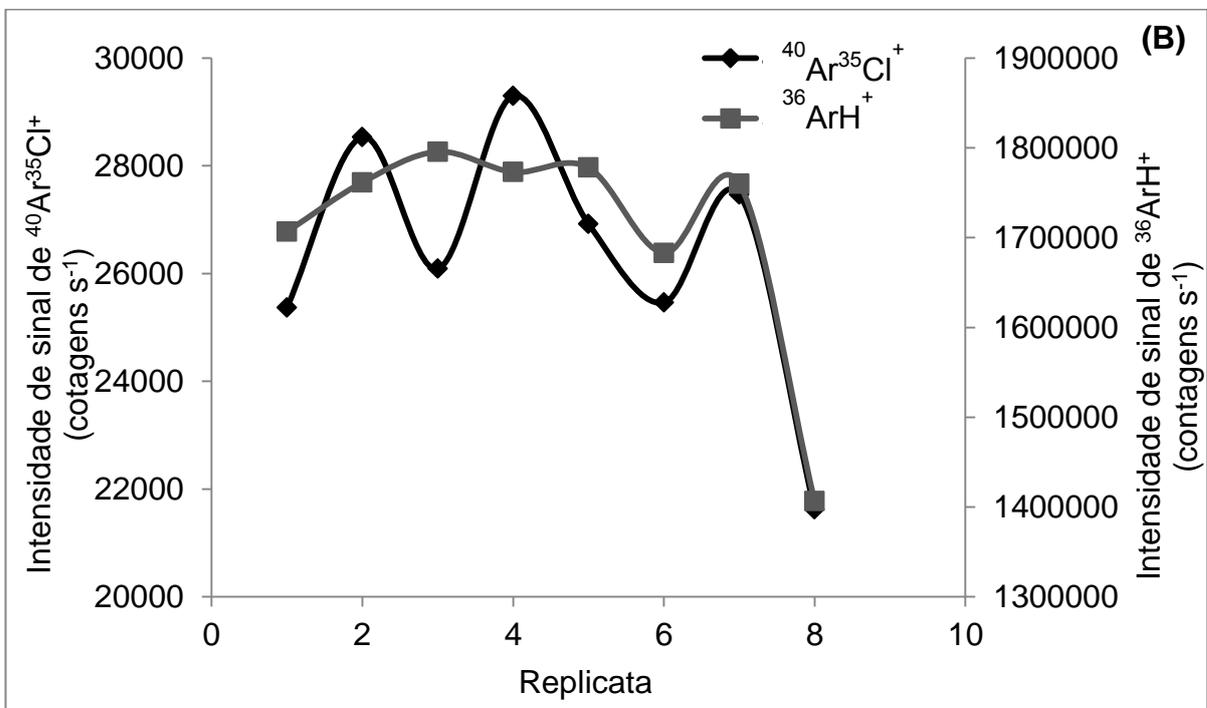
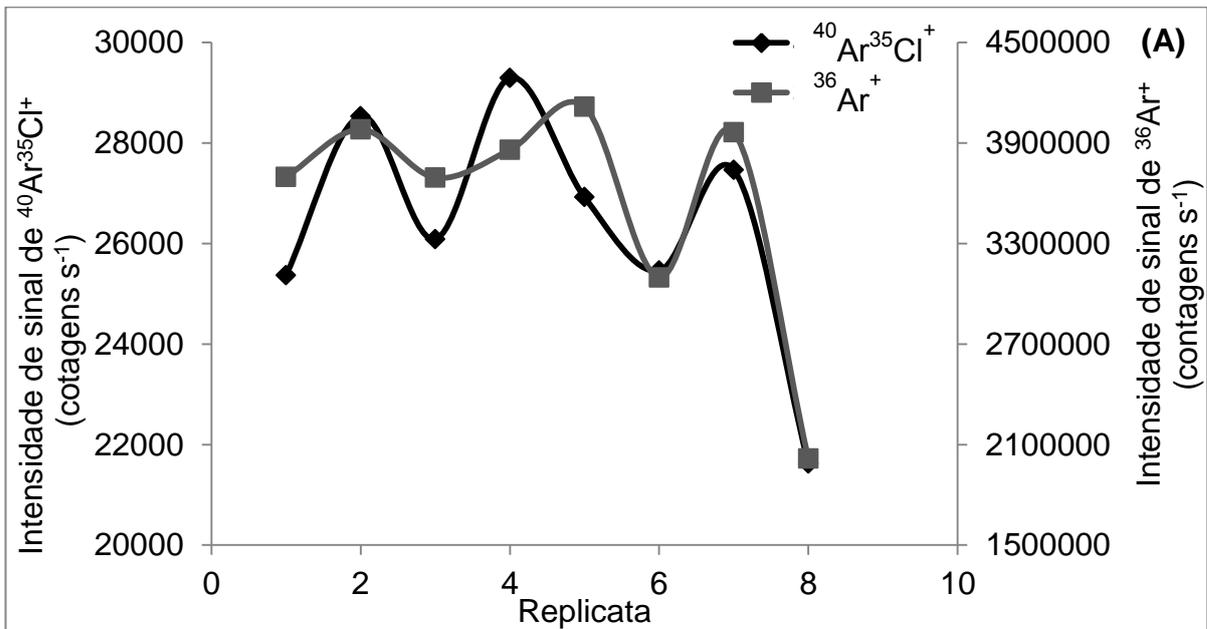
espécies IFS também apresentaram perfis de sinal similares a do íon interferente e, dessa forma, também podem ser usadas com sucesso para melhorar a exatidão na determinação de K por ICP-QMS.⁹¹ Provavelmente o caso da interferência de $^{38}\text{ArH}^+$ sobre a determinação de $^{39}\text{K}^+$ usando o método IFS seja o de mais simples entendimento uma vez que as espécies interferentes e IFS avaliados são quimicamente semelhantes devido a presença do átomo de Ar no poliatômico interferente. Assim, as interações químicas que acontecem com os átomos do plasma estão diretamente relacionadas com a espécie interferente. Além disso, é esperado que os processos termoquímicos envolvendo as espécies resultem em comportamentos similares.

Arsênio

Embora o íon poliatômico interferente na determinação de arsênio contenha argônio ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$), trata-se de um caso diferente porque o poliatômico apenas é formado quando a matriz da amostra analisada possui Cl em sua composição. Assim, para o estudo envolvendo a interferência na determinação de As, soluções de referência de As e SRM 1643e contendo ácido clorídrico 1% (v/v) com a mesma concentração das soluções de referência de As foram analisadas para o monitoramento das espécies $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e IFS. Além disso, o material de referência certificado SRM 1643e também foi diluído nessa solução com o objetivo de favorecer a formação de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Considerando-se que tanto a amostra quanto a solução de referência possuem a mesma concentração de Cl, as variações da intensidade de sinal da espécie interferente são apenas provocadas pela variação da formação de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ no plasma. Como pode ser observado na Figura 8.5.2 (A, B e C), as variações observadas na intensidade de sinal para as espécies IFS ($^{36}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$) apresentaram comportamentos similares ao observado para $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, porém, o mesmo não foi observado com a espécie IFS $^{36}\text{ArH}^+$.

Para simular o sinal analítico que seria obtido com um instrumento com analisador de massa quadrupolar (ICP-QMS), as intensidades do sinal de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{75}\text{As}^+$ foram somadas e a comparação entre as soluções de referência e as amostras são apresentados na Figura 8.5.3. Apesar de algumas pequenas diferenças nos perfis de sinal (Fig. 8.5.2), a exatidão na determinação de As pode ser melhorada através da relação entre o sinal analítico total (i.e., analito mais sinal do interferente) / sinal do IFS (Fig. 8.5.3). Considerando-se que quanto mais

semelhantes forem os perfis do sinal entre o íon interferente e as espécies IFS, melhor será a correção do sinal, $^{36}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$ apresentam-se mais adequados como espécies IFS para determinações de As. Comparando os resultados de recuperação observados no trabalho publicado,⁹¹ os melhores resultados foram observados utilizando $^{36}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$ como espécies IFS.



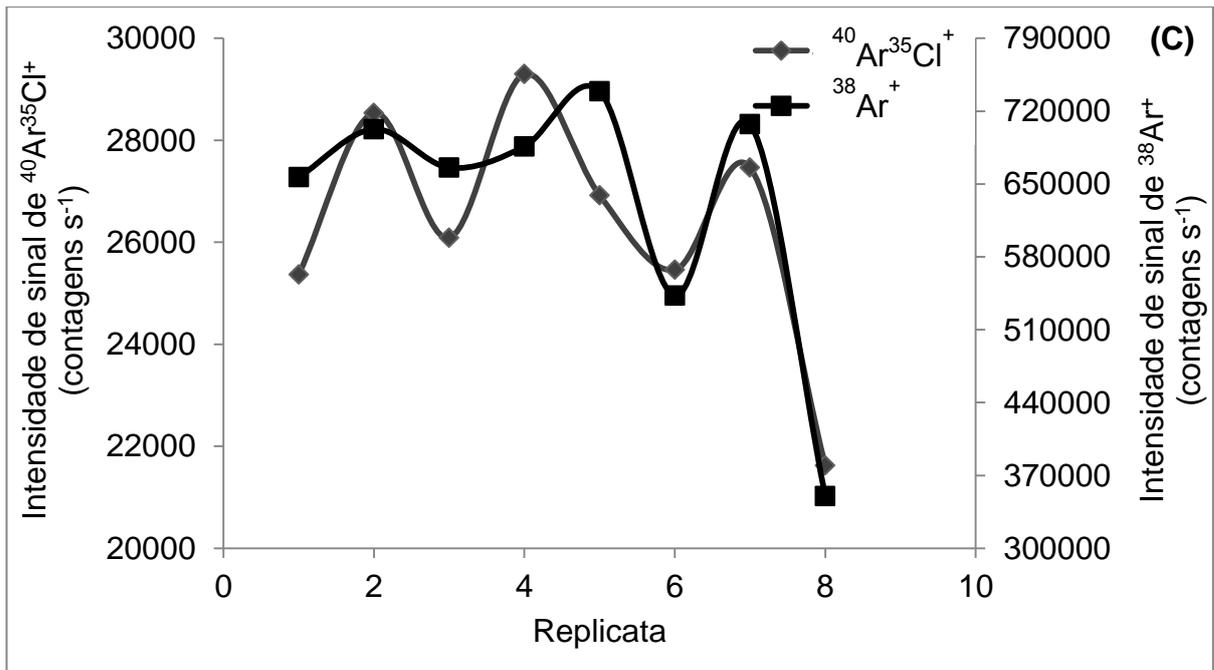
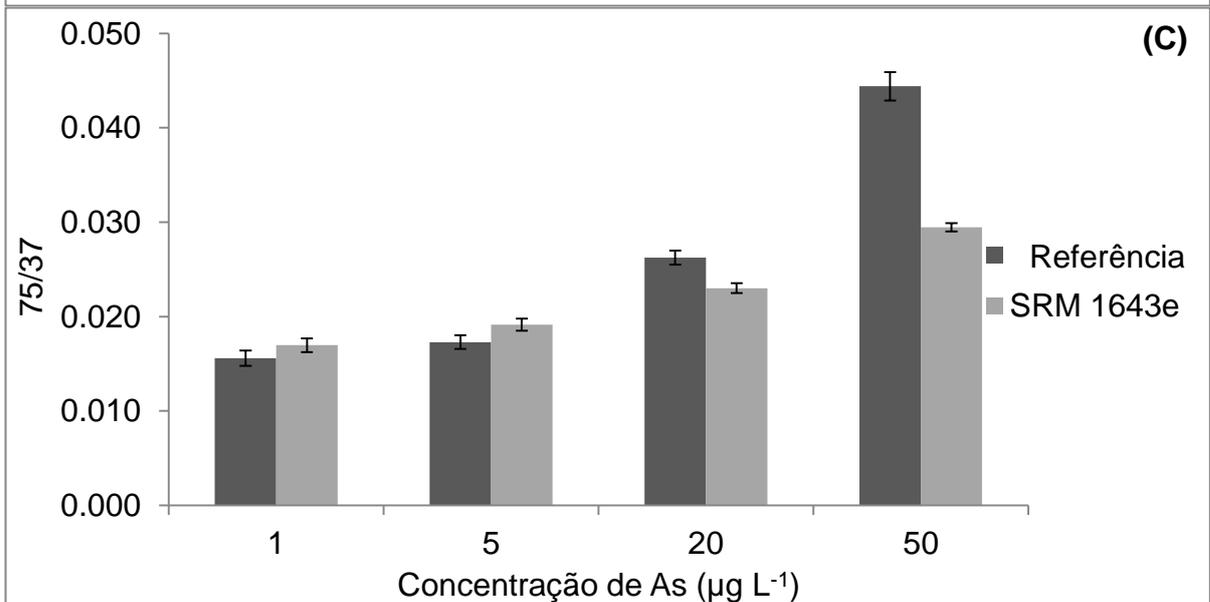
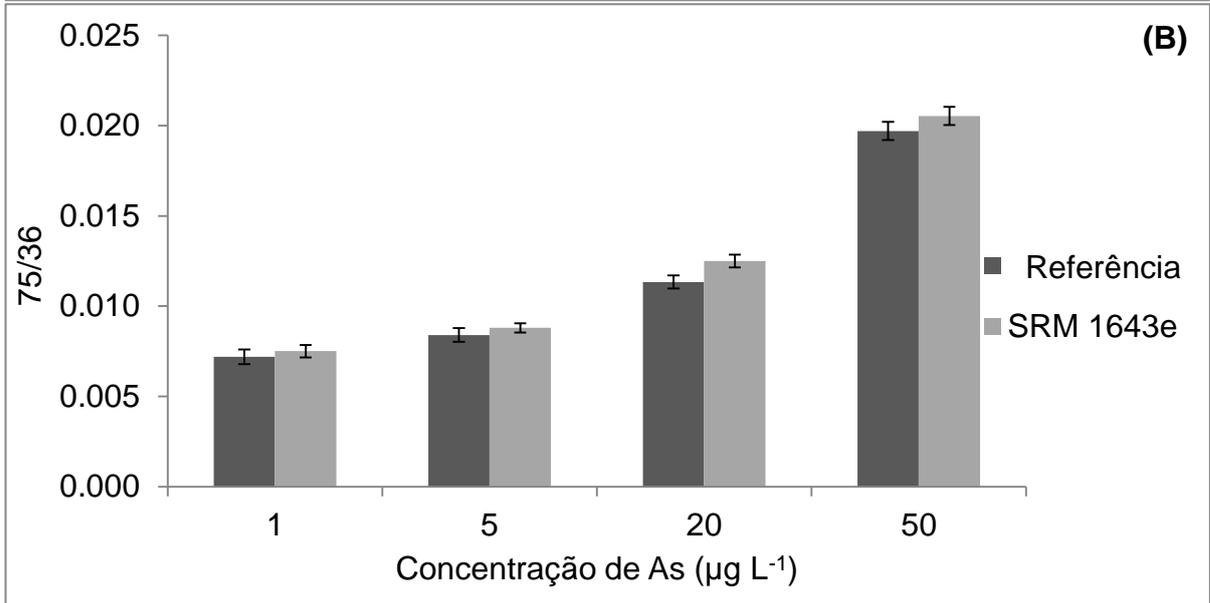
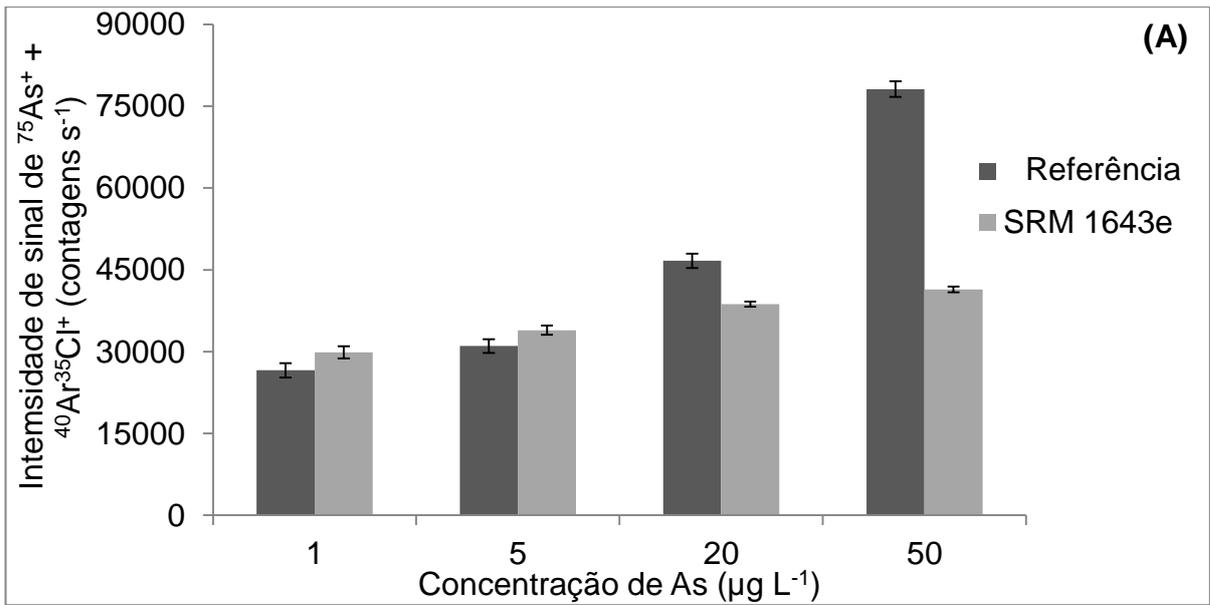


FIGURA 8.5.2 – Perfil da intensidade de sinal de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ comparado com espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) introduzindo-se solução de referência de As em HCl 1% v/v (branco, 1, 5 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ - replicatas 1, 3, 5 e 7, respectivamente) e SRM 1643e diluído em HCl 1% v/v para concentração final de As de 0, 1, 5 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6 e 8, respectivamente).



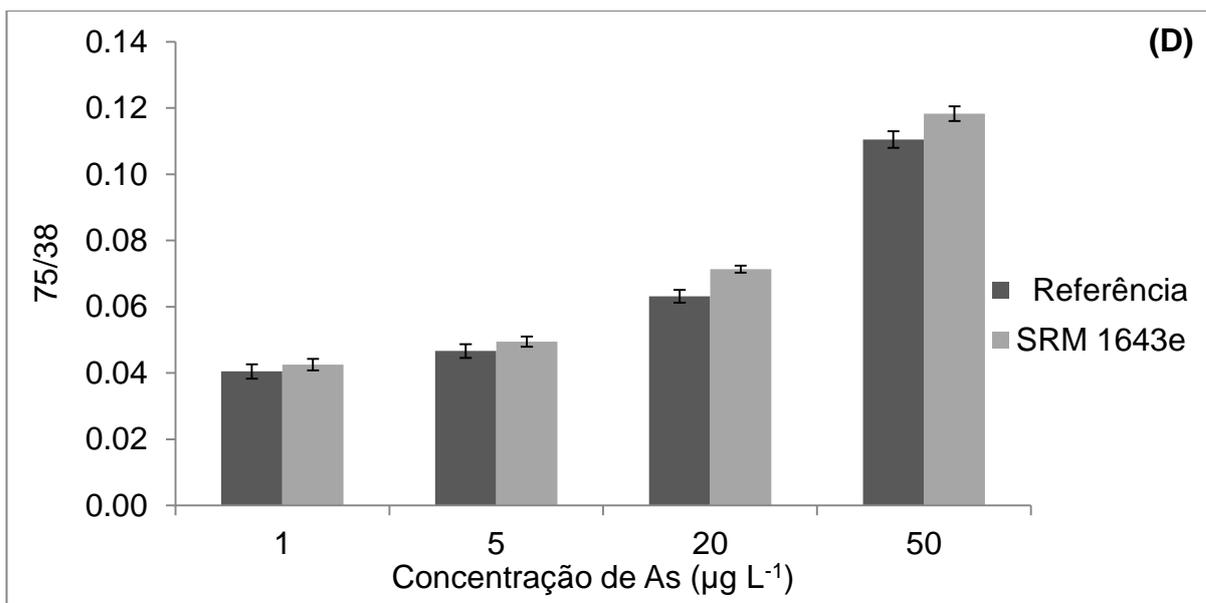


FIGURA 8.5.3 – Somatório das intensidades de sinal de $^{75}\text{As}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ obtidas para solução de referência de As em HCl 1% v/v (1, 5, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) e para SRM 1643e diluído em HCl 1% v/v para concentração final de As igual a 1, 5, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (A) comparado com os resultados obtidos com a correção usando o método IFS com as espécies $^{36}\text{Ar}^+$ (B), $^{36}\text{ArH}^+$ (C) e $^{38}\text{Ar}^+$ (D).

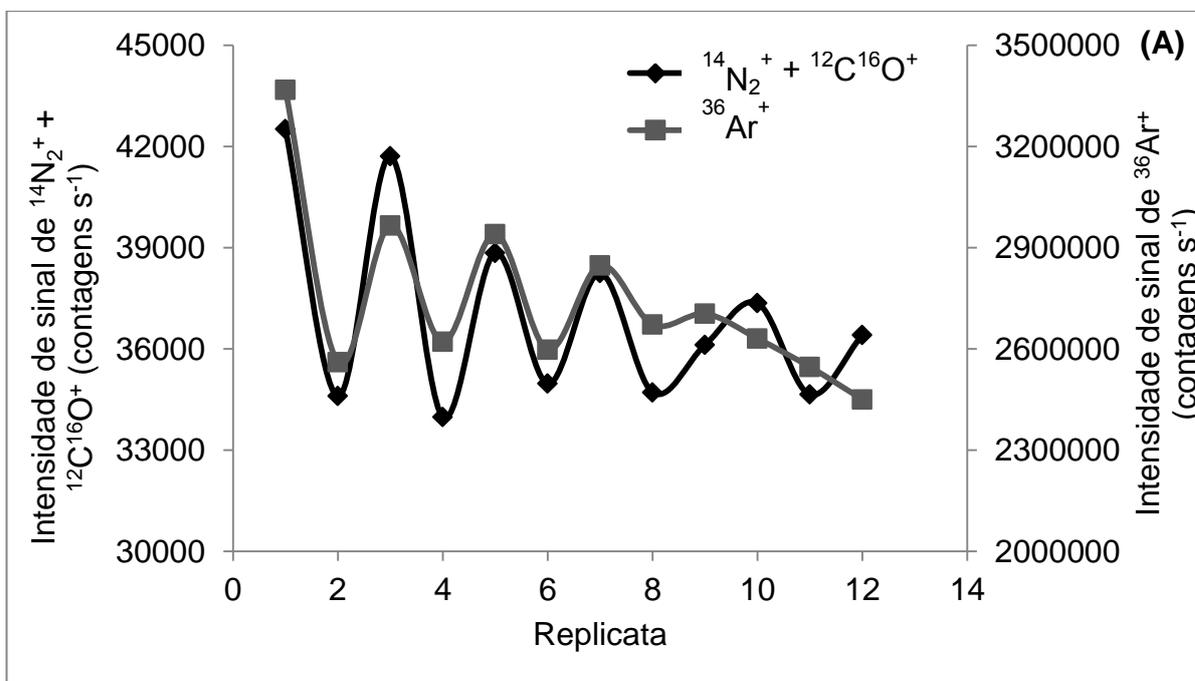
Silício e enxofre

Considerando que nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono estão presentes na atmosfera, as espécies poliatômicas formadas a partir desses átomos podem influenciar significativamente os sinais de fundo em ICP-QMS. Íons como $^{14}\text{N}_2^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ e $^{16}\text{O}_2^+$, por exemplo, podem comprometer a exatidão nas determinações de $^{28}\text{Si}^+$ e $^{32}\text{S}^+$. Além disso, é importante notar que esses dímeros e poliatômico não apresentam argônio em sua composição, o que torna interessante a investigação do ponto de vista do método IFS uma vez que, de acordo com resultados apresentados anteriormente, o método IFS apresentou-se viável.

A Figura 8.5.4 apresenta os perfis de sinal para as espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{Ar}^+$, e $^{14}\text{N}_2^+ + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ (como seria observado na m/z 28 em um instrumento de baixa resolução), enquanto alternativamente, introduzindo solução de referência de Si em HNO_3 1 % v/v e água da torneira de 100 vezes diluído em HNO_3 a 1% v/v. Como pode ser observado, os comportamentos dessas espécies no plasma são semelhantes, o que é uma indicação de que eles sofrem os mesmos efeitos das oscilações de condições físicas, térmicas e/ou químicas durante a aquisição de sinal. Resultados semelhantes são apresentados na Figura 8.5.5, introduzindo-se

alternativamente solução de referência de S em HNO₃ 1 % v/v e água da torneira e monitorando ³⁶Ar⁺, ³⁶ArH⁺, ³⁸Ar⁺ e o principal íon poliatômico interferente nas determinações de S, isto é, ¹⁶O₂⁺. As razões para tal comportamento semelhante das diferentes espécies e interferentes são difíceis de explicar, especialmente considerando suas participações em diversas interações complexas no plasma. No entanto, os aspectos práticos aproveitando esse comportamento semelhante das espécies para corrigir as flutuações dos sinais analíticos e melhorar a exatidão podem ser úteis em diferentes procedimentos.

Como será discutido na próxima seção, melhoras na exatidão são dependentes de quão similares são as variações de intensidade de sinal semelhantes das espécies IFS e íons interferentes. A diferença máxima entre as intensidades de sinal da solução de referência e da amostra para o íon ¹⁶O₂⁺ foi de 1,5 x 10⁵ cps. Para a espécie ³⁶Ar⁺, a diferença foi de 1,7 x 10⁵ cps, que é mais próxima do íon interferente quando comparada com as outras espécies IFS: 2,1 x 10³ e 7,7 x 10⁴ cps para ³⁶ArH⁺ e ³⁸Ar⁺, respectivamente. Esses resultados corroboram o que foi observado no Capítulo 6, no qual os resultados mais exatos na determinação de S por um instrumento com analisador quadrupolar foram obtidos utilizando a espécie ³⁶Ar⁺ IFS.



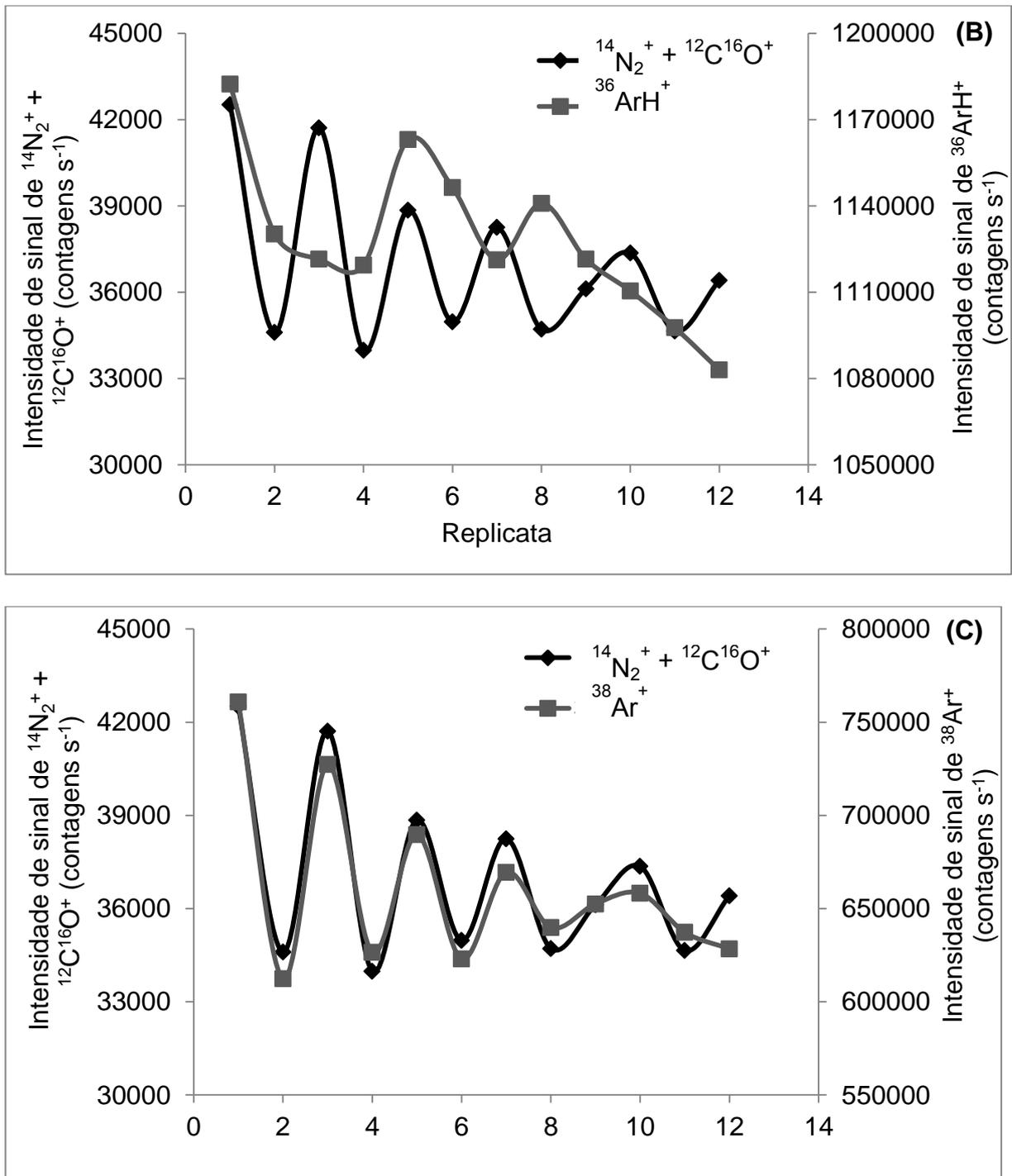
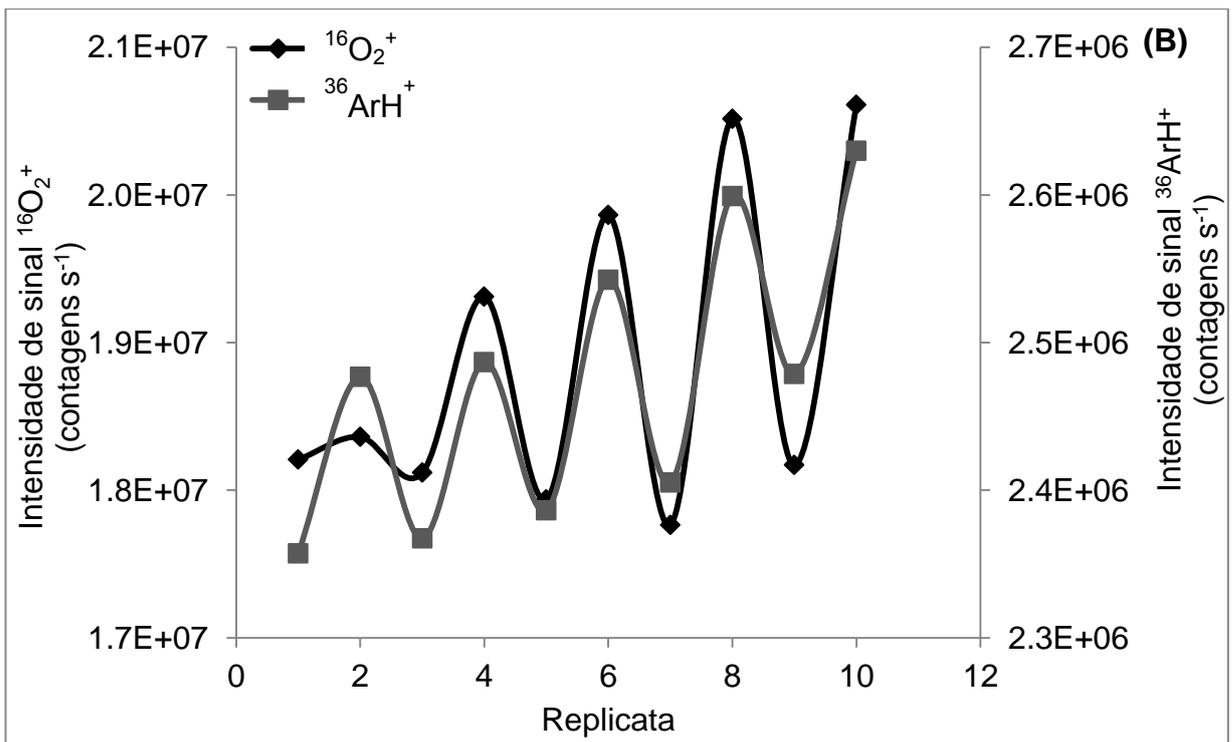
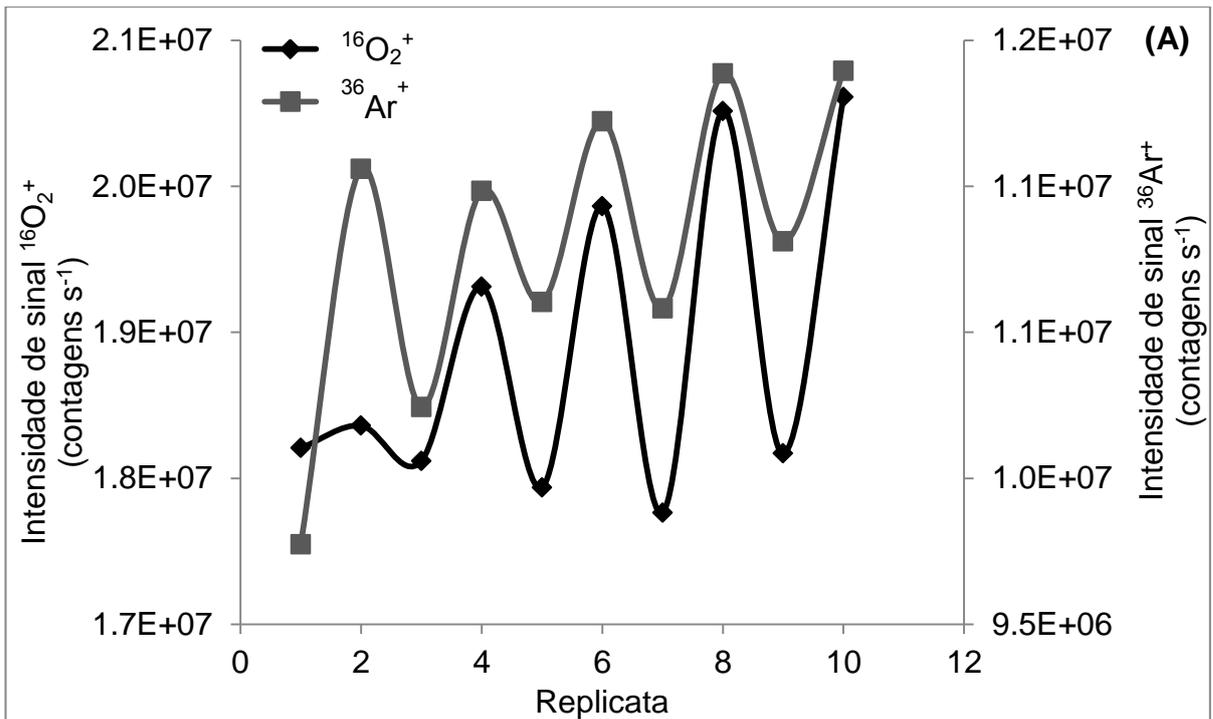


FIGURA 8.5.4 – Perfil do somatório da intensidade de sinal dos íons interferentes ($^{14}\text{N}_2^+ + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$) e espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) obtidas em SF-ICP-MS introduzindo-se solução de referência de Si em HNO_3 1% v/v (0, 20, 50, 100, 200 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ - replicatas 1, 3, 5, 7, 9 e 11, respectivamente) e água de torneira em HNO_3 1% v/v (0,1:10) contendo concentração de Si iguais a 0, 20, 50, 100, 200 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (replicatas 2, 4, 6, 8, 10 e 12, respectivamente).



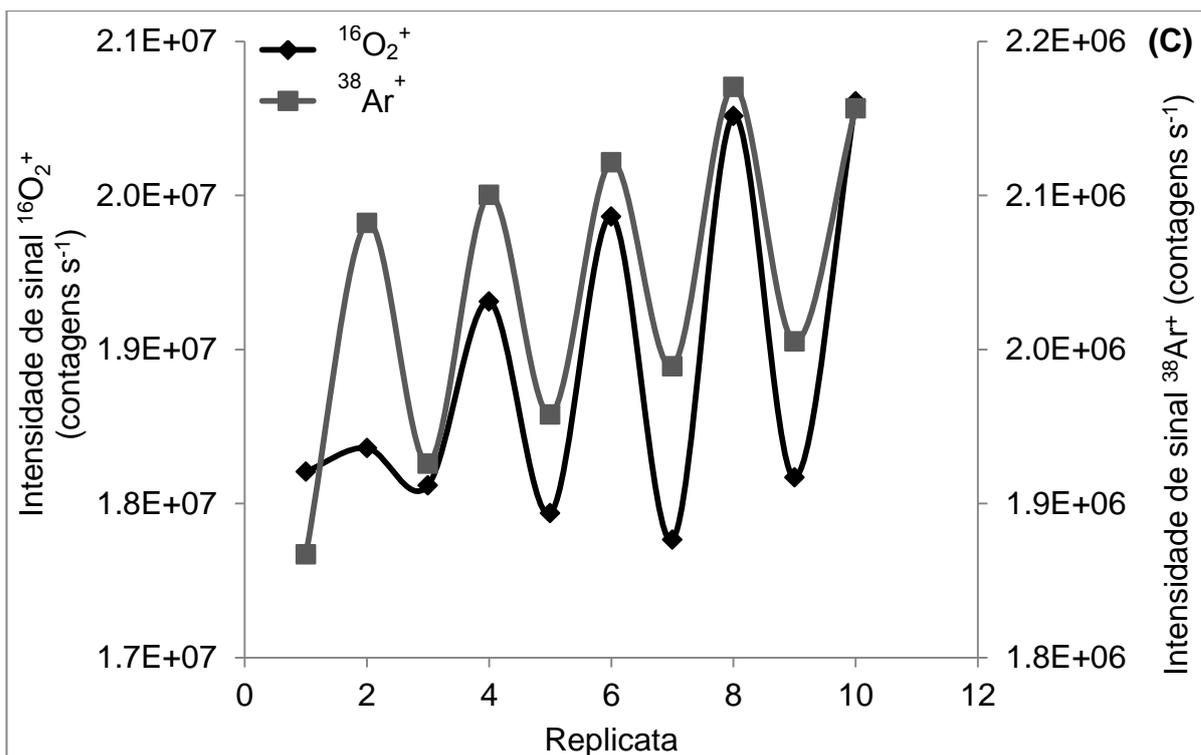


FIGURA 8.5.5 – Perfil das intensidades de sinal do íon interferente $^{16}\text{O}_2^+$ e espécies IFS $^{36}\text{Ar}^+$ (A), $^{36}\text{ArH}^+$ (B) e $^{38}\text{Ar}^+$ (C) obtidas em SF-ICP-MS introduzindo-se solução de referência de S em HNO_3 1% v/v (0,5, 1, 5, 10 e 50 mg L^{-1} - replicatas 1, 3, 5, 7 e 9, respectivamente) e água de torneira diluída em HNO_3 1% v/v (0,1:10) contendo S em concentração final de 0,5, 1, 5, 10 e 50 mg L^{-1} (replicatas 2, 4, 6, 8 e 10, respectivamente).

IFS eficiência e limitações

Como proposto por DONATI et al.,⁹¹ as recuperações em ICP-QMS de analitos severamente afetados por íons poliatômicos interferentes são dependentes da magnitude da intensidade de sinal dos íons interferentes (I_i) quando comparado com a intensidade de sinal do analito (I_A) e de quanto o sinal do íon interferente varia da solução de referência para a amostra ($I_i V_i$, onde V_i é a variação na intensidade de sinal do íon interferentes em %). Considerando-se, por exemplo, uma solução de branco que produz um sinal de fundo na m/z do analito igual a I_i , durante o monitoramento de uma solução padrão de referência, o sinal analítico total (I_T) será igual a $I_A + I_i$. Para uma amostra com a mesma concentração de analito que a solução de referência, o sinal analítico total será $I_A + (I_i + I_i V_i)$. Nesse caso, considera-se qualquer variação na intensidade de sinal dos íons interferentes quando comparando a intensidade de sinal observada na solução de referência e na

amostra, $I_I V_I$. O sinal líquido ($I_T - I_I$) em cada caso, será então: branco = 0; referência = I_A , e amostra = $I_A + I_I V_I$. Assim, a recuperação de (R) é calculado como se segue:

$$R (\%) = \frac{\textit{Amostra}}{\textit{Referência}} * 100$$

$$R (\%) = \left(\frac{I_A + I_I V_I}{I_A} \right) * 100$$

$$R (\%) = \left(1 + \frac{I_I V_I}{I_A} \right) * 100 \quad (1)$$

A partir da equação (1), pode-se inferir que, se o sinal do analito (I_A) é consideravelmente maior do que o sinal do interferente (I_I), as variações do último terão pouca influência sobre a exatidão. Por outro lado, pequenas variações em um sinal do interferente significativamente superior ao sinal do analito irão prejudicar a exatidão nas determinações. Esses efeitos podem ser observados experimentalmente nas Tabelas 8.5.1 e 8.5.2. Considerando a coluna de resultados sem correção IFS, quando a razão I_I/I_A foi de 7,5, uma variação de -3,1 % em I_I resultou numa recuperação de 61,3 %. Para $I_I/I_A = 0,8$, uma variação de 4,6 % em I_I resultou numa recuperação de 105 %. É importante notar que a diferença entre os valores estimados e experimentais da Tabela 8.5.1 pode ser atribuída às oscilações no sinal do analito (I_A), ou outros parâmetros que não foram considerados na Equação 1. Discrepâncias maiores na recuperação para concentrações de analito mais baixas indicam que as flutuações na I_A também podem ser a fonte mais provável de erro.

TABELA 8.5.1 – Recuperações de $^{39}\text{K}^+$ obtidas experimentalmente e estimadas para um ICP-QMS. Os valores estimados foram obtidos a partir da Equação 2. As intensidades de sinal dos íons $^{38}\text{ArH}^+$ e $^{39}\text{K}^+$, monitoradas por SF-ICP-MS em modo de alta resolução, e os sinais foram somados para simular determinação em ICP-QMS (baixa resolução) na m/z 39.

| [K] ($\mu\text{g/L}$) | Sem correção IFS | | $^{39}/^{36}\text{Ar}^+$ | | $^{39}/^{36}\text{ArH}^+$ | | $^{39}/^{38}\text{Ar}^+$ | |
|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| | Calc. ^a | Deter. ^b | Calc. ^a | Deter. ^b | Calc. ^a | Deter. ^b | Calc. ^a | Deter. ^b |
| 5 | 76,8 | 61,3 | 103,9 | 119,7 | 106,9 | 102,8 | 123,9 | 131,0 |
| 20 | 98,1 | 91,2 | 103,2 | 94,7 | 97,6 | 95,3 | 97,6 | 97,1 |
| 50 | 103,7 | 105,1 | 97,4 | 94,8 | 96,2 | 96,5 | 96,9 | 96,5 |

^a Valores de recuperação calculados a partir da Equação 2.

^b Valores determinados experimentalmente.

TABELA 8.5.2 – Razões entre as intensidades de sinal do interferente (I_I) e de sinal do analito (I_A) e variações entre as soluções de referência e solução da amostra contendo K.

| [K] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | I_I/I_A | I_I | $V_{^{36}\text{Ar}^+}$ (%) | $V_{^{36}\text{ArH}^+}$ (%) | $V_{^{38}\text{Ar}^+}$ (%) |
|------------------------------|-----------|-------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 5 | 7,5 | -3,1 | -3,2 | -3,5 | -5,4 |
| 20 | 1,9 | -1,0 | -1,8 | 0,1 | 0,1 |
| 50 | 0,8 | 4,6 | 3,6 | 4,2 | 3,8 |

Considerando-se o princípio do método IFS em que melhoria na exatidão é possível se espécies IFS e interferentes apresentam comportamentos semelhantes no plasma, e que as variações na intensidade de sinal do íon interferente podem ser minimizadas por calibrações usando a razão analítica ($I_T = I_A + I_I$)/sinal IFS, pode-se incluir o sinal da espécie IFS na Eq. (1). Nesse caso, os sinais analíticos totais (I_T) para o branco, solução de referência e soluções de amostras seriam $\frac{I_I}{I_{IFS}}$, $\frac{I_A + I_I}{I_{IFS}}$ e $\frac{I_A + (I_I + I_I V_I)}{(I_{IFS} + I_{IFS} V_{IFS})}$, respectivamente. Nesse caso, consideram-se as variações nas intensidades de sinal do interferente ($I_I V_I$) e IFS

$(I_{IFS}V_{IFS})$ da solução de referência para a amostra. Assim, os sinais líquidos ($I_T - \frac{I_I}{I_{IFS}}$) serão: branco = 0; referência = $\frac{I_A}{I_{IFS}}$ e amostra = $\frac{I_A + I_I(V_I - V_{IFS})}{I_{IFS}(1 + V_{IFS})}$. A recuperação (R) será então:

$$R (\%) = \left(\frac{\frac{I_A + I_I(V_I - V_{IFS})}{I_{IFS}(1 + V_{IFS})}}{\frac{I_A}{I_{IFS}}} \right) * 100$$

$$R (\%) = \left(\frac{I_A + I_I(V_I - V_{IFS})}{I_A(1 + V_{IFS})} \right) * 100$$

$$R (\%) = \left(\frac{1}{(1 + V_{IFS})} + \frac{I_I}{I_A} * \frac{(V_I - V_{IFS})}{(1 + V_{IFS})} \right) * 100 \quad (2)$$

Algumas observações interessantes podem ser feitas a partir da Equação 2. A magnitude do sinal IFS não tem efeito sobre a recuperação, no entanto, sua flutuação (V_{IFS}) é importante, pois faz parte de todos os termos da equação. Considerando que os sinais dos íons interferentes e os sinais dos analitos são indistinguíveis em um instrumento de baixa resolução (ICP-QMS) e o sinal do IFS divide a combinação de ambos (sinal analítico total, I_T), as variações no sinal IFS podem afetar os resultados. Por exemplo, supondo que não há outros parâmetros que afetem a exatidão na determinação por ICP-QMS, se $I_I/I_A = 2$, e $V_I = V_{IFS} = 1\%$, R será de 99%. Por outro lado, a recuperação seria diminuída para 91,7%, se as mesmas condições permanecem, mas $V_I = V_{IFS} = 9\%$. Se $V_I \neq V_{IFS}$ este efeito torna-se ainda mais significativo. Por exemplo, se as condições permanecem as mesmas do primeiro exemplo, mas $V_I = 1\%$ e $V_{IFS} = 9\%$, R será de 77,1%.

Como demonstrado na seção anterior, o princípio fundamental no método IFS é que os íons interferentes e espécies IFS apresentam comportamentos semelhantes no plasma. Assim, o método será mais eficaz quando $V_I = V_{IFS}$. As variações no sinal do interferente (V_I) são minimizadas por variações semelhantes no sinal IFS ($V_I - V_{IFS}$). Nesse caso, o sinal do interferente pode ser várias vezes maior do que o sinal do analito (I_I/I_A), sem comprometer a exatidão. Alternativamente, pequenas diferenças entre V_I e V_{IFS} são menos importantes para o cálculo da exatidão quando a razão I_I/I_A é pequena, porém, tornam-se

significativos para valores altos de I_I/I_A . Por exemplo, se não existirem outros parâmetros, R será de 101% para o $I_I/I_A = 2$, $V_I = 2\%$ e $V_{IFS} = 1\%$. Para as mesmas condições, com $I_I/I_A = 200$, R seria 297%. Para demonstrar alguns desses efeitos, os valores de recuperação obtidos experimentalmente e os valores estimados a partir da Equação 2 para as determinações de $^{39}\text{K}^+$ em SRM 1643e, em diferentes concentrações, são apresentados na Tabela 8.5.1. Todas as espécies foram monitoradas por SF-ICP-MS em modo de alta resolução e, para simular condições de baixa resolução obtidas usualmente por ICP-QMS, sinais de $^{39}\text{K}^+$ e $^{36}\text{ArH}^+$ foram somados e utilizados como o sinal analítico total. Tal como previamente apontado, é interessante notar que as espécies IFS que apresentam comportamentos mais semelhantes com as espécies interferentes (Fig. 8.5.1) são mais eficazes para melhorar a exatidão. Isso é especialmente verdadeiro em concentrações de analito mais baixas, em que a utilização do método de IFS é mais crítica. Considerando a diluição do SRM 1643e para obtenção de $5\ \mu\text{g L}^{-1}\ \text{K}$, recuperações de 61,3 e 102,8% foram observadas para determinações de K na m/z 39 em baixa resolução (somatório das intensidades de sinal do analito do interferente) e sem a aplicação do método IFS e também usando a espécie IFS $^{36}\text{ArH}^+$, respectivamente (Tabela 8.5.1).

Algumas das limitações do método IFS também podem ser inferidas a partir da Equação 2. Por exemplo, se a razão I_I/I_A é grande, a diferença das variações de sinais do interferente e espécies IFS ($V_I - V_{IFS}$) tem de ser pequena para que o método seja eficaz. Por outro lado, se o $V_I - V_{IFS}$ é grande, a razão I_I/I_A deve ser pequena para atingir recuperações adequadas. Além disso, grandes variações no sinal das espécies IFS também podem comprometer a exatidão, mesmo se $V_I = V_{IFS}$, como pode ser observado através da avaliação dos efeitos de o primeiro termo da Equação 2. Nesse caso, o método IFS deve ser ignorado. Por exemplo, se $V_{IFS} = V_I = 20\%$, R será de 83%. Por outro lado, no caso de a razão I_I/I_A e a V_{IFS} serem pequenos, o método IFS pode ser descartado.

Ressalta-se que a decisão sobre a conveniência do uso do método IFS se torna fácil já que todas as espécies, tanto dos analitos e IFS são monitoradas durante a análise. Assim, pode-se escolher entre usar apenas o sinal na m/z do analito ou a razão sinal analítico/sinal do IFS, durante as determinações.

8.6 Conclusões parciais

Neste trabalho, apresentaram-se evidências adicionais sobre o princípio do método IFS. As espécies de argônio que ocorrem naturalmente no plasma e íons poliatômicos interferentes apresentaram perfis de sinais semelhantes no plasma e podem sofrer efeitos similares de alterações físico-químicas, tais como a energia disponível e composição do gás. No entanto, compreender totalmente os mecanismos responsáveis por essas semelhanças e a eficácia do método IFS é difícil devido à complexidade do plasma. Os resultados aqui apresentados possibilitam inferir que o princípio fundamental do método IFS (ou seja, íons interferentes e espécies IFS têm comportamentos semelhantes no plasma) está correto e que o uso da razão sinal analítico total/sinal do IFS para sinais obtidos do branco, referência e amostras pode melhorar a exatidão nas determinações de As, K, S e Si por ICP-QMS (baixa resolução).

Os resultados aqui apresentados também indicam as limitações do método e as condições em que pode ser mais eficaz para minimizar interferências espectrais e melhorar a exatidão. Quanto mais semelhantes forem as variações do sinal IFS e espécies interferentes tanto melhor será a exatidão obtida usando o método IFS. Para elevadas razões I_I/I_A , a diferença $V_I - V_{IFS}$ deve ser pequena para que o método seja eficaz. Por outro lado, se $V_I - V_{IFS}$ é grande, a razão I_I/I_A deve ser pequena para atingir recuperações adequadas. Além disso, elevadas variações no sinal do IFS da solução de referência para a solução de amostra também pode comprometer a exatidão. Nesse caso, no entanto, o método IFS não deve ser empregado. Decidir se deve ou não usar o método torna-se fácil, já que as espécies, dos analitos quanto as IFS são monitoradas durante a análise.

Capítulo 9

Avaliação do desempenho de ICP-MS com analisador de massa de setor eletromagnético para a determinação de enxofre em diesel e biodiesel

9 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ICP-MS COM ANALISADOR DE MASSA DE SETOR ELETROMAGNÉTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIESEL E BIODIESEL

9.1 Introdução

Diluição isotópica

A capacidade que a espectrometria de massa (MS) apresenta de medir diferentes isótopos estáveis possibilita a quantificação elementar pelo método de diluição isotópica (ID).¹⁰² O método IDMS é reconhecido como um método que apresenta elevada precisão e exatidão e é geralmente recomendado para análises de materiais de referência.¹⁰³ A espectrometria de massa com ionização térmica (TIMS) tem sido tradicionalmente aplicada para determinações usando o método de ID desde meados de 1950. Entretanto, é crescente o uso de ICP-MS para medidas de razões isotópicas principalmente devido aos desenvolvimentos relacionados com a superação das interferências espectrais.¹⁰³

O princípio do método de ID é simples. É baseado na adição de uma quantidade conhecida de um elemento isotopicamente enriquecido a uma amostra com concentração do analito desconhecida, porém com composição isotópica natural conhecida. Assim, após o equilíbrio da solução da amostra com abundância isotópica modificada, a razão isotópica é determinada em ICP-MS.^{104,105}

A concentração do analito em estudo, no caso o enxofre, na solução de enriquecimento isotópico deve ser medida com exatidão. Assim, soluções mistas de calibração devem ser preparadas e analisadas monitorando-se os isótopos ³²S e ³⁴S. As soluções são gravimetricamente preparadas de modo a conter uma mistura de referência com abundância isotópica previamente definida (SRM 3154) e concentração conhecida, e a solução de enriquecimento ³⁴S. A concentração de enxofre na solução de enriquecimento isotópico é calculada a partir da seguinte equação (Eq. 1):

$$C_{spike} = \frac{M_{STD} * (BR - A)}{M_S K * (A_S - B_S R)} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde C_{spike} é a concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de enxofre isotopicamente enriquecida (^{34}S), M_{STD} é a massa de enxofre (μg) obtida gravimetricamente pela adição de solução de referência isotópica SRM 3154 na solução de calibração, B é a abundância natural de ^{34}S (%) na solução de referência isotópica SRM 3154, R é a razão de intensidade de sinal $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ na solução de calibração corrigida pela discriminação de massa (sem unidade), A é a abundância natural de ^{32}S (%) na solução de referência isotópica SRM 3154, M_s é a massa (g) da alíquota de solução de enriquecimento isotópico (^{34}S) na solução de calibração, K é a razão de massa atômica relativa natural/enriquecimento (sem unidade), A_s é a abundância de ^{32}S na solução de enriquecimento isotópico (%) e B_s é a abundância de ^{34}S na solução de enriquecimento isotópico (%).

A quantificação do analito na amostra com abundância isotópica modificada é realizada a partir da seguinte equação (Eq 1.2):

$$C_{\text{amostra}} = \left[\left\{ \frac{M_s K * (A_s - B_s R)}{(B R - A)} \right\} - S_b \right] * \frac{1}{W} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

onde C_{amostra} é a concentração de enxofre ($\mu\text{g g}^{-1}$) na amostra, M_s é a massa (μg) da alíquota de solução de enriquecimento isotópico (^{34}S) na solução da amostra, K é a razão de massa atômica relativa natural/enriquecimento (sem unidade), A_s é a abundância de ^{32}S na solução de enriquecimento isotópico (%), B_s é a abundância de ^{34}S na solução de enriquecimento isotópico (%), R é a razão de intensidade de sinal $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ na solução da amostra corrigida pela discriminação de massa (sem unidade), B é a abundância natural de ^{34}S (%) na solução da amostra, A é a abundância natural de ^{32}S (%) na solução da amostra, S_b é a média de massa absoluta de S (μg) na solução de branco do procedimento, W é a massa da alíquota de amostra (g) utilizada no procedimento.¹⁰³⁻¹⁰⁵

O equilíbrio e homogeneidade entre a solução da amostra e a solução contendo o isótopo enriquecido são de fundamental importância para que o método de diluição isotópica apresente resultados precisos e exatos. Considerando que a razão isotópica é medida e não a quantidade absoluta de cada isótopo, caso haja alguma perda durante a sequência analítica os resultados não são alterados.¹⁰⁶ De acordo com AGATEMOR e BEAUCHEMIN, a diluição isotópica constitui um padrão interno ideal, pois proporciona correções de interferências não espectrais e

flutuações no detector.¹⁰⁷ Assim, o método de diluição isotópica foi utilizado no decorrer desta parte do trabalho.

9.2 Objetivo

O principal objetivo foi estabelecer um procedimento para a determinação de enxofre em biodiesel e diesel por SF-ICP-MS e método de diluição isotópica bem como solução de ácido nítrico diluída e radiação assistida por micro-ondas como estratégia de preparo de amostras. .

9.3 Experimental

Determinações por SF-ICP-MS

O mesmo espectrômetro de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS) utilizado no estudo apresentado no Capítulo 8 bem como o sistema de introdução de amostras foram utilizados no presente estudo. As condições de operação do SF-ICP-MS estão apresentadas na Tabela 9.3.1.

Soluções analíticas e amostras

Todas as soluções foram preparadas usando água desionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm obtida a partir de um sistema Milli-Q Element (Millipore, Billerica, MA, EUA). Ácido nítrico grau 65-70% (v/v) e peróxido de hidrogênio a 30% (m/m), ambos com elevado grau de pureza (Optima, Fisher Scientific, Fairlawn, NJ, EUA) foram utilizados para a preparação da amostra.

Uma solução de enriquecimento ³⁴S com concentração nominal de 1680 $\mu\text{g g}^{-1}$ foi preparada por digestão de 0,2 g de 99,9999% isotopicamente enriquecido em pó de enxofre elementar (Trace Sciences International, Pilot Point, TX, EUA), em um recipiente de vidro pré-limpo com 2,6 mL de ácido nítrico concentrado em um sistema de micro-ondas (Discovery SP, CEM, Matthews, NC, EUA) e subsequente diluição com água desionizada até 120 mL. A partir dessa solução, também foram preparadas soluções enriquecidas de ³⁴S com concentrações nominais de 1 e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ em HNO₃ 1% (v/v) para serem usadas na determinação de enxofre em baixas concentrações.

Uma solução de padrão primário de enxofre, SRM 3154 (NIST), foi utilizada para preparar quatro soluções de calibração obtidas a partir da mistura gravimétrica de SRM 3154 e solução de enriquecida de ^{34}S . A calibração e determinação da concentração de ^{34}S na solução de enriquecimento foram realizadas pelo método de diluição isotópica reversa.

Amostras de biodiesel e diesel foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Os materiais de referência certificado (CRMs) com e sem os valores de concentração de enxofre certificados estão apresentadas na Tabela 9.3.2.

TABELA 9.3.1 - Condições de operação do instrumento de SF-ICP-MS em modo de média resolução.

| Parâmetro | Valor | |
|---|-----------------|-----------------|
| Potência aplicada de rádio-frequência (kW) | 1,35 | |
| Vazão do gás do plasma (L min^{-1}) | 16,0 | |
| Vazão do gás auxiliar (L min^{-1}) | 0,8 | |
| Vazão do gás de nebulização (L min^{-1}) | 1,40 | |
| Rotação da bomba peristáltica (rpm) | 8,0 | |
| | Média resolução | |
| Isótopo | ^{32}S | ^{34}S |
| Intervalo de massas (u.m.a.) | 31,967-31,977 | 33,962-33,973 |
| Tempo de amostragem (ms) | 10 | 10 |
| Amostras/pico | 50 | 50 |
| Medida | 10 | 10 |
| Varredura | 25 | 25 |
| Número total de varreduras | 250 | 250 |
| Tipo de varredura | E Scan | E Scan |
| Modo de detecção | Triplo | Triplo |
| Janela de espectral (% de massa) | 100 | 100 |

TABELA 9.3.2 - Amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho (teores médios \pm incerteza de medição expandida).

| Amostra | CRM | Certificado (mg kg ⁻¹) |
|---|-----------|------------------------------------|
| B100 Biodiesel (origem animal) | SRM 2773 | 7,39 \pm 0,39 |
| B100 Biodiesel (origem de soja) | SRM 2772 | - |
| Enxofre em óleo diesel combustível | SRM 2723a | 10,81 \pm 0,47 |
| Enxofre em óleo diesel combustível | SRM 2723b | - |
| Enxofre em óleo diesel combustível (CENAM) ^a | DRM-272b | 409,2 \pm 8,6 |

^a Amostra do Centro Nacional de Metrologia do México (CENAM).

Digestão de amostras assistida por radiação micro-ondas

Um forno de micro-ondas com cavidade (Anton Paar, modelo Microwave 3000, Áustria) equipado com frascos de quartzo com espessura de 8 mm e capacidade de 80 mL foi utilizado no preparo de amostras de biodiesel e diesel. Esse forno de micro-ondas possui um sistema de monitoramento de pressão em todos os frascos que controla a incidência da radiação micro-ondas nos frascos reacionais.

Amostras de biodiesel e diesel combustível foram digeridas empregando soluções de ácido nítrico diluído ou concentrado e peróxido de hidrogênio. Um volume de 5,0 mL de HNO₃ 7 ou 14 mol L⁻¹, mais 3,0 mL de H₂O₂ 30 % (m/m) foi adicionado a cada recipiente contendo 0,25 g da amostra de combustível e uma alíquota de solução de enriquecimento de ³⁴S de modo a apresentar uma razão isotópica ³²S/³⁴S final próxima de 1, ambos exatamente pesados. O programa de aquecimento foi constituído de duas etapas, sendo a primeira etapa uma rampa de potência de radiação micro-ondas (40 min a 1400 W) e um patamar de 30 min com pressão máxima controlada de 80 bar. A temperatura máxima atingida em cada frasco variou de 205 a 220 °C na etapa de patamar. A baixa taxa de aumento de potência de 35 W / min foi usada para evitar um aumento rápido da pressão. O mesmo processo analítico foi aplicado para o preparo dos brancos do procedimento. O volume final de todos digeridos foi completado até 50 mL com água desionizada.

9.4 Resultados e discussão

Desempenho analítico do método proposto

As resoluções espectrais necessárias para separar os pares de íons de $^{16}\text{O}_2^+$ e $^{32}\text{S}^+$, e $^{34}\text{S}^+$ e $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ são aproximadamente 1800 e 1300, respectivamente. A resolução espectral experimental foi verificada previamente a cada medida realizada em SF-ICP-MS utilizando uma solução de monitoramento (tuning solution) contendo ^{115}In na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Uma resolução de 4500 foi tipicamente observada no modo de resolução média o que é teoricamente suficiente para resolver as interferências espectrais para os isótopos de enxofre, inclusive as interferências causadas por combinações de S e H. Considerando a massa do H e dos isótopos de S, dentre todas as possíveis m/z de HS, a dupla de espécies que requer maior resolução para separação é $^{32}\text{SH}^+$ e $^{33}\text{S}^+$ (3908). Resoluções de 2783 e 1645, respectivamente, são necessárias para medir o isótopo ^{34}S livre de interferências de $^{33}\text{SH}^+$ e $^{32}\text{SH}_2^+$. Essas interferências, caso não resolvidas, poderiam inclusive afetar os resultados de diluição isotópica e abundância dos isótopos. Na Figura 9.4.1 mostra-se uma varredura de espectro de massa para NIST SRM 3154 que evidencia que o sinal de $^{32}\text{SH}^+$ é completamente separado de $^{33}\text{S}^+$. Assim, o modo de resolução média foi utilizado para todas as medidas experimentais.

Os dados de razão isotópica foram corrigidos pela discriminação de massa (bias) de cada dia de experimentos. Os fatores de correção variaram de 1,032 a 1,060, ou de 1,6 a 3 % por u.m.a. foram observados para a razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ nas amostras de SRM 3154 em experimentos conduzidos em média resolução, usando o modelo linear de discriminação de massa¹⁰⁵ e o valor conhecido de $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ como 22,550.

Três medidas sucessivas de uma mesma solução de calibração foram realizadas para determinar o desvio da razão isotópica (drift) durante cada uma das sequências analíticas e esse foi mínimo em todas as análises, com um desvio padrão relativo (RSD) menor que 0,5 %. Desse modo, os dados da razão isotópica para a determinação das amostras e soluções de calibração não foram corrigidos. Entretanto, essa variação foi incluída nos cálculos da incerteza da discriminação de massa.

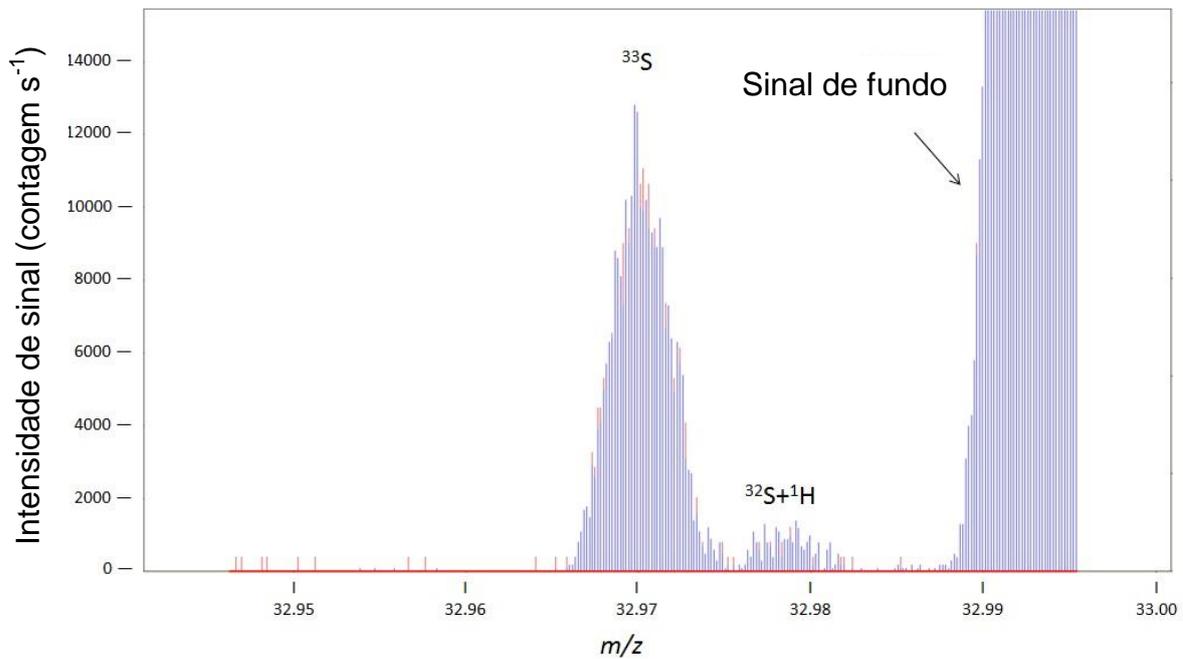


FIGURA 9.4.1- Espectro de massa em modo de média resolução na região da m/z 33.

Os sinais de fundo instrumentais para os isótopos ^{32}S e ^{34}S foram monitorados repetidamente com uma solução de HNO_3 na mesma concentração que as soluções de calibração, brancos e amostras (1 ou 5 % v/v) durante as análises. A contribuição de sinal fundo para os respectivos isótopos de enxofre foi corrigida para cada solução analítica. A subtração do sinal de fundo nas soluções de branco, calibração e amostras foi efetuada utilizando a intensidade de sinal de fundo mais próximo no decorrer da sequência analítica. O sinal de fundo na m/z 32 influenciou a determinação de S no branco do procedimento, o qual foi corrigido pelo sinal de fundo instrumental, e em alguns casos, foram observados brancos de procedimento negativos. A concentração absoluta de S no branco de procedimento foi de 6 a 13,5 ng quando os resultados eram positivos (aproximadamente 0,0002 a 0,15% da concentração na amostra, dependendo da amostra).

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados como 3 e 10 vezes o desvio padrão da concentração média de S determinada em 10 brancos de procedimento, respectivamente. O procedimento analítico apresentou LOD e LOQ de 0,7 e 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ na amostra de combustível, respectivamente, e os valores de LOD e LOQ instrumentais foram de 3,5 e 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. É importante salientar que a maior limitação do procedimento

é o sinal de fundo instrumental na razão massa/carga do isótopo ^{32}S que variava de 6×10^4 a 1×10^5 contagens por segundo (cps). A fonte deste sinal de fundo foi sistematicamente investigada incluindo a contaminação de reagentes, contaminação laboratorial e a possível contaminação das lentes de extração do SF-ICP-MS, entretanto, nenhuma dessas possibilidades foi confirmada. Um sistema de retenção de compostos de enxofre proveniente dos gases (VICI Metronics, Valco Instruments, Houston, TX, EUA) também foi instalado para verificar a possível contaminação do gás Ar usado para a alimentação do plasma, no entanto, o mesmo elevado sinal de fundo foi observado. Determinações de concentrações de enxofre foram realizadas monitorando as mesmas soluções de branco, calibração e amostra em modos de alta e média resolução em SF-ICP-MS e o mesmo valor de concentração de enxofre foi encontrado em ambos os modos de resolução podendo-se inferir, portanto, que não há uma espécie interferente espectralmente não resolvida. Assim, atribuiu-se o elevado sinal de fundo como uma característica intrínseca do método. Na literatura foram encontrados trabalhos para a determinação de S em combustíveis também usando SF-ICP-MS que apresentaram limites de detecção superiores aos observados pelo procedimento desenvolvido. LODs de 18 e $4 \mu\text{g g}^{-1}$ foram observados na análise de microemulsões de gasolina introduzidas por um nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN) e digeridos ácidos introduzidos por um nebulizador micro-concêntrico e câmara de nebulização do tipo Scott, respectivamente.⁶² Valores de LOD tão baixos quanto observados neste trabalho foram apresentados em um estudo recentemente proposto por BALCAEN et al. monitorando $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ (4 , 3 e $6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) em meio orgânico (amostras diluídas em etanol) usando o método de diluição isotópica e o espectrômetro de massa com configuração tandem (ICP-MS/MS).⁵⁸

Eficiência da concentração ácida no procedimento de digestão de amostras

Um dos objetivos deste trabalho foi novamente demonstrar, como discutido no Capítulo 3, que a digestão de amostras combustíveis empregando solução de HNO_3 diluído e radiação assistida por micro-ondas é viável e evita uma posterior diluição excessiva do digerido. Elevada acidez residual pode afetar o processo de nebulização da solução de amostra¹⁰⁸ e também pode promover a supressão do sinal em ICP-MS devido ao impacto da temperatura de ionização do plasma indutivamente acoplado.¹⁰⁹ Além disso, o enxofre tem um potencial de

ionização relativamente elevado (10,36 eV)⁵² e a exatidão pode ser afetada por qualquer variação na temperatura do plasma. Assim, com a obtenção de digeridos menos ácidos, o LOQ do método não é depreciado e a determinação de S é possível mesmo em amostras que apresentam concentrações de S baixas, como ULSD.

A Figura 9.4.2 apresenta os resultados de concentração de enxofre obtidos para o material de referência certificado de diesel (SRM 2723a) digerido com 5 mL de soluções 7 e 14 mol L⁻¹ de ácido nítrico mais 3 mL de H₂O₂ 30 % m/m. Assim, ressalta-se que a concentração ácida na mistura submetida à radiação micro-ondas foi de 4,38 e 8,75 mol L⁻¹, respectivamente. Resultados exatos foram observados em ambas as condições de preparo de amostras quando comparado com o valor de referência certificado. Não houve diferença estatisticamente significativa em um nível de confiança de 95% entre o valor de referência certificado e ambos os resultados observados empregando soluções de HNO₃ diluído e concentrado na etapa de preparo de amostra.

Como apresentado na Tabela 9.4.3, os valores determinados de enxofre em material de referência certificado de biodiesel (SRM 2773) e diesel (SRM 2723a) estão de acordo com os valores de referência certificados. As incertezas de medição expandidas apresentadas foram calculadas de acordo com o guia ISO ISBN 92-67-10188-9.¹¹⁰ A abundância isotópica natural de S em biodiesel de origem animal (SRM 2773) foi calculada de acordo com o protocolo para diluição isotópica usando ICP-MS.¹⁰⁵ Por outro lado, a abundância isotópica natural de S em diesel SRM 2723a e 2723b foi obtida em uma publicação interna de relatório de análise (ROA 839.01-03-024) do NIST e em diesel DMR-272-b foi utilizada como a abundância isotópica natural publicada pela IUPAC e a fonte de incerteza referente à abundância isotópica natural foi acrescentada.

A determinação precisa e exata de enxofre em diesel DRM-272b demonstra que o procedimento desenvolvido além de apresentar precisão e exatidão para a determinação de enxofre em baixas concentrações, também é aplicável para a determinação de enxofre em elevadas concentrações (Tabela 9.4.3). Assim, solução de HNO₃ 7 mol L⁻¹ foi usada em todas as outras determinações de enxofre em amostras biodiesel e diesel.

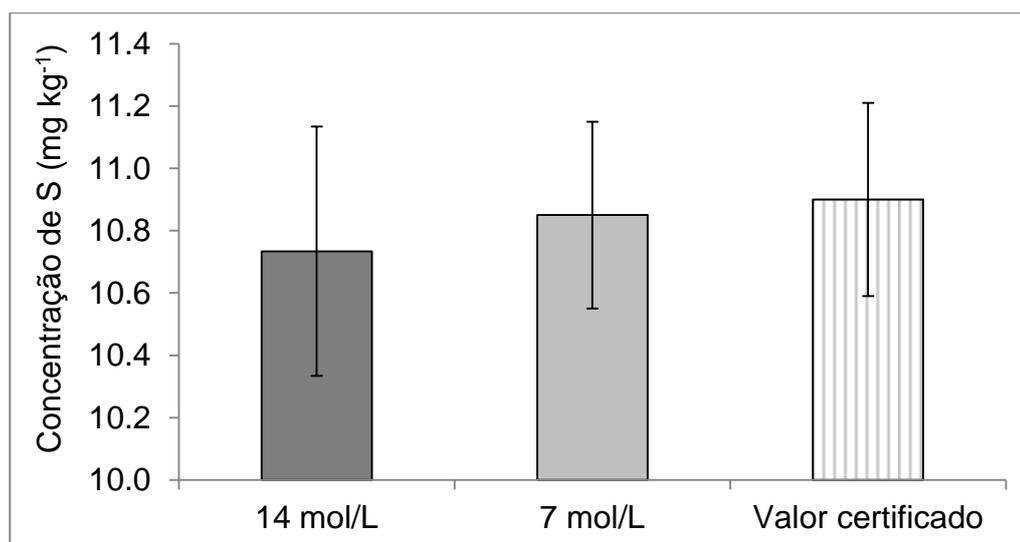


FIGURA 9.4.2 – Concentração de enxofre determinada em SRM 2723a após digestão ácida empregando 14 mol L⁻¹ (n = 3) e 7 mol L⁻¹ (n = 6) de HNO₃. Os dados estão apresentados como a média ± incerteza expandida.

TABELA 9.4.3 – Determinação de enxofre em materiais de referência certificados empregando solução de HNO₃ diluída associada à digestão assistida por radiação micro-ondas. Os valores estão expressos como a média ± incerteza expandida.

| Amostra | Teor certificado (µg g ⁻¹) | Teor determinado (µg g ⁻¹) |
|---|--|--|
| B100 Biodiesel (origem animal) (SRM 2773) | 7,39 ± 0,39 | 7,42 ± 0,32 ^a |
| Enxofre em óleo diesel combustível (SRM (2723a) | 10,91 ± 0,32 | 10,85 ± 0,30 ^b |
| Enxofre em óleo diesel combustível (DRM 272b) | 409,2 ± 8,6 | 412,7 ± 4,1 ^c |

^an = 10; ^bn = 6; ^cn = 5

Emprego do procedimento desenvolvido na certificação do SRM 2723b

A concentração de enxofre no SRM 2723b foi atribuída usando o SRM 2723a como um controle durante o processo de certificação. Tanto o controle, quanto o candidato a material de referência certificado foram medidos na mesma sequência analítica, bem como foram isotopicamente enriquecidos com a mesma solução (³⁴S 9,911 ± 0,008 µg g⁻¹, n = 4, média ± desvio padrão). Os dados de concentração de enxofre individuais para cada fração de unidade de SRM 2723b são apresentados na Tabela 9.4.4. A abundância natural de enxofre utilizada para

os cálculos de concentração de enxofre foram os mesmos publicados em um documento de divulgação interna do NIST.

TABELA 9.4.4 - Determinação de enxofre em 8 frascos de amostras do SRM 2723b.

| SRM 2723b - Frasco | Concentração determinada de enxofre ($\mu\text{g g}^{-1}$) |
|---|--|
| 2723b – 1 | 9,214 |
| 2723b – 2 | 9,038 |
| 2723b – 3 | 9,072 |
| 2723b – 4 | 9,040 |
| 2723b – 2 | 9,104 |
| 2723b – 6 | 8,960 |
| 2723b – 7 | 8,916 |
| 2723b – 8 | 9,117 |
| Média ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 9,058 |
| Desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 0,093 |
| RSD (%) | 1,03 |
| U ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 0,13 |

^a Incerteza de medição expandida (fator de abrangência $k = 2,20$).

Os componentes individuais de incerteza e a incerteza de medição expandida foram calculados para a determinação de enxofre usando o método de diluição isotópica em SF-ICP-MS tanto para o material de referência certificado candidato (SRM 2723b) quanto para o controle (SRM 2723a) de acordo com o guia ISO ISBN 92-67-10188-9.¹¹⁰ A Tabela 9.4.5 apresenta a incerteza para o candidato a material referência certificado (SRM 2723b). O de concentração de enxofre total determinado foi igual a $9,05 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ e a incerteza de medição expandida é inferior a 1,5 % do valor de concentração total.

A incerteza da determinação de enxofre no material de referência certificado usado como controle (SRM 2723a) foi calculada da mesma forma que para o SRM 2723b. A concentração de enxofre determinada nesse material controle foi igual a $10,85 \pm 0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ enquanto que o valor de referência certificado é $10,90 \pm 0,31 \mu\text{g g}^{-1}$.

TABELA 9.4.5 - Incertezas associadas aos componentes individuais de fontes de erro de medição na determinação de enxofre usando o método da diluição isotópica e SF-ICP-MS.

| Incerteza absoluta do tipo A | | | | | | |
|---|---|-------|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|
| Fonte | N | c_i | u_i | Unidade | $c_i u_i$ | DF ^a |
| Replicatas | 8 | 1 | $3,296 \times 10^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $3,30 \times 10^{-2}$ | 7 |
| Correção de branco | 4 | 1 | $1,353 \times 10^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $1,35 \times 10^{-2}$ | 3 |
| Calibração das soluções enriquecidas | 4 | 1 | $3,478 \times 10^{-3}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $3,48 \times 10^{-3}$ | 3 |
| Discriminação de massa | 3 | 1 | $3,700 \times 10^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $3,70 \times 10^{-2}$ | 2 |
| Incerteza combinada do tipo A (u_a) | | | | | $5,11 \times 10^{-2}$ | |
| Graus de liberdade geral | | | | | | 6 |
| Incerteza absoluta do tipo B | | | | | | |
| Fonte | | c_i | u_i | Unidade | $c_i u_i$ | DF ^a |
| SRM 3154 | | 1 | $1,319 \times 10^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $1,32 \times 10^{-2}$ | ∞ |
| Etapa de pesagem | | 1 | $5,229 \times 10^{-3}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $5,23 \times 10^{-3}$ | ∞ |
| Subtração do sinal de fundo | | 1 | $2,615 \times 10^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $2,61 \times 10^{-2}$ | ∞ |
| Incerteza combinada do tipo B (u_b) | | | | | $2,97 \times 10^{-2}$ | |
| Incerteza combinada (u_c) | | | | | $5,95 \times 10^{-2}$ | |
| Graus de liberdade efetivo | | | | | | 11,2 |
| Fator de abrangência (k) | | | | | 2,20 | |
| Incerteza de medição expandida (U) | | | | | $1,31 \times 10^{-1}$ | |

^a Graus de liberdade

Determinação de enxofre em biodiesel de origem vegetal (SRM 2772)

A concentração de enxofre em biodiesel de origem vegetal (SRM 2772) está abaixo do limite de detecção ($0,7 \mu\text{g g}^{-1}$) do procedimento proposto. Assim, duas alternativas para a concentração de enxofre nos digeridos ácidos das amostras foram testadas. Primeiramente avaliou-se a possibilidade da evaporação do solvente do digerido ácido, enriquecido com ^{34}S previamente ao procedimento de digestão, usando aquecimento condutivo em bloco a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ até o volume final de 5 mL. Assim, supondo que a amostra de biodiesel de origem vegetal contenha $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ de enxofre, a concentração de enxofre no digerido concentrado por evaporação seria igual a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, valor ligeiramente superior ao limite de quantificação

instrumental que favoreceria a quantificação do enxofre em biodiesel de origem de soja (SRM 2772). No entanto, não foi detectada a presença de enxofre no digerido concentrado por evaporação. Existem duas possibilidades para a observação desse resultado. A primeira seria que a concentração de enxofre em SRM 2772 é inferior a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e mesmo sem perdas por volatilização, a concentração de enxofre está abaixo do limite de detecção ou, a segunda possibilidade é que houve perda de enxofre durante o aquecimento. A princípio pensou-se que, mesmo que houvesse uma ligeira perda de enxofre por volatilização, a razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ seria constante e, assim, poderia ser determinada a concentração de enxofre em SRM 2772. Entretanto, o enxofre não foi sequer detectado.

A precipitação de enxofre na forma de BaSO_4 usando solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ em excesso (concentração final de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ igual a 200 mg L^{-1}) e então a dissolução do precipitado usando solução de EDTA 1% (m/v) em pH alcalino, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH, foi testada para uma solução padrão de enxofre contendo aproximadamente 100 mg L^{-1} e em digerido ácido de SRM 2772. O procedimento apresentou-se viável para essa solução de referência, entretanto, no digerido ácido de SRM 2772 não houve formação visível de precipitado e o mesmo não foi observado mesmo após a centrifugação a 3500 rpm podendo-se inferir que o biodiesel de origem vegetal apresenta enxofre em concentrações abaixo do LOD ou não contém S.

9.5 Conclusões parciais

Foi demonstrada neste capítulo a viabilidade da associação do preparo de amostras empregando digestão ácida assistida por radiação micro-ondas usando solução de ácido nítrico diluído, determinação em SF-ICP-MS e o método da diluição isotópica para a determinação de enxofre em biodiesel e diesel. A exatidão do método apresentado foi avaliada usando materiais de referência certificados e foi possível a proposição do valor de concentração de enxofre em diesel candidato a valor de referência. O valor de concentração de S determinado foi combinado com resultados de análises por espectrometria de fluorescência de raios-X e o valor final do certificado é $9,06 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ S. Apesar de elevada precisão e exatidão do procedimento proposto, os limites de detecção e quantificação para a determinação de enxofre ainda são relativamente altos para

análise de SRM 2772, principalmente devido ao elevado sinal de fundo na razão massa/carga do isótopo ^{32}S .

Capítulo 10

*Determinação de enxofre em
biodiesel, diesel e óleo lubrificante
por ICP-MS/MS*

10 - DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL, DIESEL E ÓLEO LUBRIFICANTE POR ICP-MS/MS

10.1 Introdução

Apesar de a cela dinâmica de reação (DRC), cela de reação e colisão (CRC) ou sistema de reação octapolar (ORS) serem eficientes para diversas aplicações, para algumas outras ainda apresentam limitações. Por exemplo, a determinação de enxofre (^{32}S e ^{34}S) é bastante dificultada pela interferência poliatômica causada por dímeros de oxigênio ($^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$) e as colisões entre O_2 e alguns gases colisionais, por exemplo He, não são capazes de destruir esse dímero estável. Em contrapartida, as reações entre S com o gás oxigênio produzindo SO são favorecidas em condições apropriadas. Porém, conforme discutido no capítulo 7 desta tese, as razões massa/carga desse óxido são 48 e 50 dependendo do isótopo de S e podem ocorrer sobreposições de ^{48}Ti , ^{48}Ca , $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}$, ^{50}Cr , ^{50}V , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}$, entre outros, com a consequente perda de exatidão. Além disso, em alguns casos, a reação de elementos da matriz com o gás O_2 pode gerar novos poliatômicos interferentes e perda de sensibilidade. Recentemente a Agilent propôs o instrumento 8800 ICP-MS, que possui um sistema de espectrômetro de massa tandem ou configuração ICP-MS/MS.

O espectrômetro de massa com configuração MS/MS já vem sendo utilizado há anos em determinações de moléculas orgânicas, porém, apenas em 2012, foi lançado comercialmente o ICP-MS/MS com foco em determinações elementares. Esse equipamento apresenta dois analisadores de massa quadrupolares e, entre eles, uma cela ORS que possibilita a formação de íons de interesse. A utilização de um filtro de massa adicional antes da cela é o que configura o modo MS/MS. O primeiro quadrupolo (Q_1) pode ser utilizado para selecionar as espécies que entrarão na cela ORS antes que qualquer reação aconteça, o que resulta em maior controle das reações químicas em matrizes desconhecidas e/ou complexas. Já o segundo quadrupolo (Q_2), localizado após o ORS seleciona a razão massa/carga do produto da reação.^{58,111}

Considerando o exemplo da determinação de S via SO em um ICP-MS/MS supracitado, o primeiro quadrupolo atua como um filtro de massa e seleciona apenas as razões massa/carga 32 e/ou 34 e, então, apenas os íons

positivos com essas razões massa/carga entram no ORS. Nesse sistema, o gás oxigênio é introduzido e os átomos de S são convertidos a SO e, portanto, os íons de razões massa/carga 48 e 50 são selecionados no Q₂. A principal diferença entre o ICP-MS e o ICP-MS/MS está na possibilidade de eliminar os possíveis interferentes no primeiro quadrupolo, ou seja, íons mono ou poliatômicos com razão massa/carga 48 ou 50 que poderiam interferir nas determinações de ³²S¹⁶O ou ³⁴S¹⁶O são eliminados no Q₁ como representado na Figura 10.1.1.

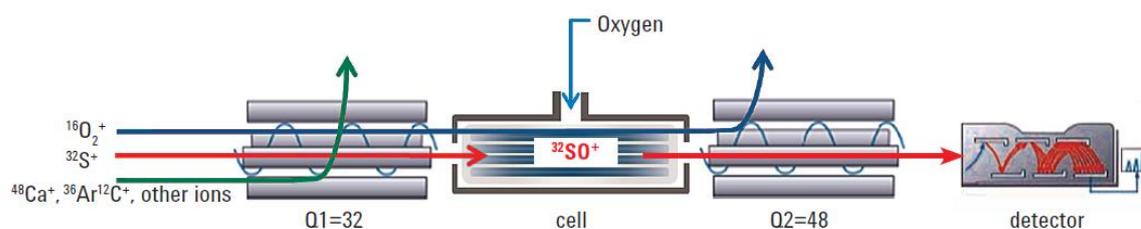


FIGURA 10.1.1 - Representação esquemática da determinação de enxofre no modo MS/MS (figura cedida pela Agilent Technologies).

Uma segunda vantagem dessa estratégia é que, em muitos casos, o sinal de fundo na razão massa/carga do óxido do analito é menor do que na razão massa/carga original do analito, o que proporciona maior detectabilidade. Além de oxigênio, outros gases reacionais também podem ser utilizados, tais como hidrogênio e amônia.

É importante ressaltar que apenas dois trabalhos científicos foram publicados usando ICP-MS/MS, ambos em 2013. O primeiro avaliou a eficiência do ICP-MS/MS para a determinação de S em amostras orgânicas, e.g. biodiesel diluído em etanol⁵⁸ e o segundo usou o gás oxigênio para reduzir o sinal de fundo nas determinações isotópicas de I em solo de Fukushima – Japão provenientes de impurezas de Xe no gás Ar do plasma e óxidos de elementos da matriz tais como $^{97}\text{MoO}_2^+$ e $^{113}\text{CdO}^+$.¹¹¹

No estudo a seguir descrito no primeiro quadrupolo as m/z 32 e 34 foram selecionadas e, após a reação com gás oxigênio introduzido no sistema de reação octapolar, os produtos da reação $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ foram selecionados no segundo quadrupolo, m/z 48 e 50, respectivamente. Digeridos ácidos de biodiesel, diesel e óleo lubrificante foram obtidos com emprego de ácido nítrico diluído associado à radiação micro-ondas em forno com cavidade.

10.2 Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a potencialidade do ICP-MS/MS na superação de interferências espectrais na determinação de S em amostras combustíveis.

10.3 Experimental

Instrumentação e condições experimentais

Um espectrômetro de massa com configuração tandem e plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Agilent Technologies, modelo 8800 MS, Japão) foi utilizado. Esse instrumento é equipado com um sistema de reação octapolar (ORS) entre os dois analisadores de massa quadrupolares. A Tabela 10.3.1 apresenta as condições de operação do ICP-MS/MS.

TABELA 10.3.1 - Condições de operação do instrumento de ICP-MS/MS.

| Parâmetro instrumental | Condição de operação |
|---|----------------------|
| Potência aplicada de rádio-frequência (W) | 1550 |
| Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹) | 18 |
| Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹) | 1,8 |
| Tempo de aquisição de sinal (s) | 3 |
| Profundidade de amostragem (mm) | 8 |
| Número de replicatas | 3 |
| Tempo de estabilização (s) | 10 |
| Vazão de gás O ₂ introduzido no sistema ORS (mL min ⁻¹) | 0,30, 0,50 e 0,75 |
| Temperatura da câmara de nebulização (°C) | 2 |
| Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹) | 1,08 |
| Razões m/z selecionadas em Q ₁ | 32 e 34 |
| Razões m/z selecionadas em Q ₂ | 48 e 50 |

O sistema de detecção do ICP-MS/MS utilizado neste estudo é constituído por uma multiplicadora de elétrons discreta de dinodos que pode atuar

tanto em modo pulsado quanto em modo analógico, dependendo da concentração dos analitos nas soluções das amostras

O mesmo forno de micro-ondas com cavidade e frascos fechados utilizados nos Capítulos 4 e 7 foi novamente empregado.

Reagentes e soluções analíticas

Os reagentes e soluções analíticas utilizadas neste estudo são os mesmos utilizados nos estudos apresentados no Capítulo 4 bem como o procedimento de limpeza e desmineralização de vidrarias.

Amostras e preparo de amostras

As amostras analisadas foram materiais de referência certificado de biodiesel (SRM 2773), diesel (SRM 1624d e SRM 2723a) e de óleo lubrificante (SRM 1848) (NIST) bem como uma amostra de referência de biodiesel (B100, Conostan, SCP Science, Baie D'Urfé QC, Canadá).

O material de referência certificado (SRM 1848) de óleo lubrificante foi digerido conforme apresentado no Capítulo 7 (Tabela 7.3.2) e os CRMs de biodiesel e diesel seguindo uma rampa de aquecimento de 20 min até 210 °C e patamar de mais 20 min nessa mesma temperatura. A mudança de programa de aquecimento foi realizada devido à troca do sensor de temperatura de fibra ótica. Em todos os casos foram utilizados 5 mL de HNO₃ 50% v/v e 3 mL de H₂O₂ 30 % m m⁻¹ para 250 mg de amostra. O volume final do digerido foi ajustado para 13 mL e uma posterior diluição de 10 vezes foi efetuada para atingir uma acidez residual inferior a 10 %.

10.4 Resultados e discussão

Avaliação do efeito da vazão do gás oxigênio no sistema de reação octapolar sobre a sensibilidade e limites de detecção

A reação entre o íon S⁺ e o gás O₂ é energeticamente favorável e o monitoramento dos produtos dessa reação pode implicar em aumento de sensibilidade e diminuição dos limites de detecção em ICP-MS. Além disso, usando o instrumento ICP-MS/MS, o sinal de fundo causado pelas potenciais interferências nas m/z 48 e 50 é significativamente reduzido.

O desempenho analítico do método para a determinação de enxofre tanto em modo de operação com um único quadrupolo ($^{32}\text{S}^+$ e $^{34}\text{S}^+$) e no modo MS/MS ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$) foram avaliados. Além disso, quando usando o modo MS/MS, o efeito da vazão do gás oxigênio introduzido no ORS foi avaliado. Os parâmetros monitorados foram: (I) sensibilidade, caracterizada como o coeficiente angular da curva de calibração e (II) os limites de detecção, os quais foram calculados com a incorporação dos sinais da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e os desvios padrão relativos (RSD), segundo THOMSEN et al.⁸¹ também como discutido nos capítulos anteriores.

Os valores de sensibilidade e LODs em cada uma das três condições estudadas no modo MS/MS estão apresentados na Tabela 10.4.1. É possível observar a partir dos resultados apresentados que apesar de a sensibilidade ser drasticamente reduzida com o aumento da vazão do gás oxigênio, os limites de detecção observados quando usando $0,75 \text{ mL min}^{-1}$ no ORS para ambas as espécies, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, são semelhantes e ligeiramente inferiores quando comparados com a menor vazão de gás estudada ($0,30 \text{ mL min}^{-1}$).

BALCAEN et al. utilizaram esse mesmo instrumento e observaram limites de detecção superiores aos observados nesse estudo monitorando os íons moleculares $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ($4, 3$ e $6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).⁵⁸ Porém, amostras de biodiesel foram introduzidas sem a prévia digestão ácida (amostras de biodiesel diluídas em etanol), o que pode ter implicado em maiores sinais de fundo e depreciado os valores de LOD.

Os resultados para o modo de operação com um único quadrupolo não estão apresentados porque nem ao menos uma curva analítica de calibração pode ser obtida devido às intensas interferências poliatômicas. Por outro lado, as curvas analíticas de calibração para as espécies $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ no modo MS/MS, na faixa de concentração variando de 1 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram coeficientes de correlação superiores a $0,999$.

Avaliação da exatidão do procedimento

A exatidão do procedimento para a determinação de S foi avaliada analisando-se um material de referência certificado de óleo lubrificante. A Tabela 10.4.2 mostra os valores de concentração de enxofre determinados nas três condições de vazão de gás oxigênio no ORS estudadas, $0,30, 0,50$ e $0,75 \text{ mL min}^{-1}$.

É possível observar que as melhores recuperações foram obtidas introduzindo 0,75 mL min⁻¹ de O₂ no ORS, podendo-se inferir que maiores vazões de O₂ proporcionam uma maior formação dos óxidos do analito. Nessa condição, as duas espécies, ³²S¹⁶O⁺ e ³⁴S¹⁶O⁺, apresentaram recuperações iguais a 102 % indicando a eficiência do instrumento ICP-MS/MS para superar interferências poliatômicas que prejudicam a determinação de S. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores certificados e os obtidos com as ICP-MS/M através do teste *t-student* em um nível de confiança de 95%.

A maior vantagem desse instrumento quando comparado com um ICP-MS convencional, i.e. com um único analisador de massa quadrupolar e interface de reação, é que a sobreposição da *m/z* dos produtos da reação entre S e O₂ e a *m/z* dos interferentes, tais como ⁴⁸Ti, ⁴⁸Ca, ³⁶Ar¹²C, ³⁸Ar¹²C, ⁵⁰Cr, ⁵⁰V, ³⁶Ar¹⁴N, é evitada com a remoção desses íons no primeiro quadrupolo.

O procedimento foi aplicado para analisar materiais de referência certificados de biodiesel (SRM 2773), diesel (SRM 2723a e SRM 1624d) e um material de referência de biodiesel (B100 Conostan) utilizando a melhor condição de vazão de gás oxigênio na cela de reação: 0,75 mL min⁻¹. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.4.3. As concentrações de S determinadas pelo método apresentaram recuperações que variaram de 102 a 113 %, demonstrando novamente o potencial do arranjo para superar interferências espectrais. Novamente não foram observadas diferenças significativas entre os valores certificados e os obtidos com as ICP-MS/MS em um nível de confiança de 95%, exceto para ³²S¹⁶O⁺ em amostra de referência de biodiesel (Conostan). Apesar de nesse caso o teste *t-student* apontar divergências com o valor de referência, uma recuperação adequada foi observada (108 %).

TABELA 10.4.1 - Limites de detecção e sensibilidades para determinação de S em diferentes vazões de O₂ introduzidas no sistema ORS no modo MS/MS.

| Produto de reação | 0,30 mL min ⁻¹ O ₂ | | 0,50 mL min ⁻¹ O ₂ | | 0,75 mL min ⁻¹ O ₂ | |
|--|--|----------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| | LOD (µg L ⁻¹) | Sensibilidade ^a | LOD (µg L ⁻¹) | Sensibilidade ^a | LOD (µg L ⁻¹) | Sensibilidade ^a |
| ³² S ¹⁶ O ⁺ | 0,46 | 1770,7 | 0,52 | 1496,3 | 0,33 | 345,9 |
| ³⁴ S ¹⁶ O ⁺ | 0,94 | 86,4 | 1,23 | 73,1 | 0,78 | 21,6 |

^a Sensibilidade definida como o coeficiente angular da curva de calibração (contagem s⁻¹ L ug⁻¹)

TABELA 10.4.2 - Determinação de S em óleo lubrificante (SRM 1848) usando ICP-MS/MS (média ± desvio padrão, n = 3).

| Referência (mg kg ⁻¹) | Isótopo selecionado em Q ₁ | Produto da reação selecionado em Q ₂ | 0,30 mL min ⁻¹ O ₂ | | 0,50 mL min ⁻¹ O ₂ | | 0,75 mL min ⁻¹ O ₂ | |
|--------------------------------------|---|--|--|-------------|--|-------------|--|-------------|
| | | | Determinado | Rec. (%) | Determinado | Rec. (%) | Determinado | Rec. (%) |
| 23270 ± 43 | ³² S | ³² S ¹⁶ O ⁺ | 26453 ± 729 | 114 | 24009 ± 822 | 103 | 23848 ± 908 | 102 |
| | ³⁴ S | ³⁴ S ¹⁶ O ⁺ | 25902 ± 1566 | 111 | 23985 ± 832 | 103 | 23799 ± 840 | 102 |

TABELA 10.4.3 - Determinação de S em materiais de referência certificados de biodiesel e diesel usando ICP-MS/MS e vazão de O₂ a 0,75 mL min⁻¹.

| Amostras | Valor certificado (mg kg ⁻¹) | ³² S ¹⁶ O | | ³⁴ S ¹⁶ O | |
|-------------------------|---|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| | | Determinado | Recuperação (%) | Determinado | Recuperação (%) |
| Diesel - SRM 2723a | 10,96 ± 0,31 | 11,23 ± 0,71 | 102 | 11,65 ± 0,65 | 106 |
| Diesel - SRM 1624d | 3882 ± 20 | 4000 ± 230 | 103 | 4017 ± 238 | 103 |
| Biodiesel - SRM 2773 | 7,39 ± 0,39 | 8,33 ± 0,52 | 113 | 8,20 ± 0,60 | 111 |
| Biodiesel B100 Conostan | 100 ^a | 108,1 ± 2,4 | 108 | 99,97 ± 3,26 | 100 |

^a Valor de referência

10.5 Conclusões parciais

A determinação de S usando o ICP-MS/MS através da introdução de gás O₂ no ORS foi eficiente para superar severas interferências poliatômicas provenientes principalmente de solvente e ar atmosférico. Não foi observado qualquer comprometimento dos LODs com o aumento da vazão do gás oxigênio no ORS, apesar da redução significativa de sensibilidade. Estudos paralelos usando esse mesmo arranjo instrumental também evidenciaram um excelente desempenho para a determinação de Si e P em combustíveis.

Capítulo 11

Conclusões e perspectivas

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao longo dos estudos realizados e apresentados nos capítulos anteriores, houve contribuições significativas no que tange às estratégias de preparo de amostras de biodiesel, diesel e suas misturas e ao uso de ICP OES e ICP-MS para as determinações de enxofre.

Considerando os estudos de preparo de amostras, o emprego de solução diluída de ácido nítrico para a digestão das amostras mostrou-se eficiente. Porém, devido à regeneração do ácido nítrico no frasco fechado aquecido por radiação micro-ondas, houve a necessidade de etapas de diluição adicionais, o que prejudicou o limite de detecção de S nas amostras ($12,6 \text{ mg kg}^{-1}$) em determinações por ICP OES, resultando em atendimento da legislação brasileira para biodiesel apenas para diesel S500. Por outro lado, a estratégia de preparo de microemulsões de biodiesel reduz o fator de diluição das amostras e favorece a determinação de S com confiabilidade analítica. Assim, com o intuito de atender as legislações mais restritivas para concentração de S em diesel e biodiesel, o procedimento mais adequado seria o preparo de microemulsões.

A aplicação do método IFS para a determinação de enxofre mostrou-se adequada para a minimização de algumas das principais limitações do ICP-QMS decorrente de interferências causadas por íons poliatômicos. Esse é um método simples e eficiente, que pode melhorar a exatidão em determinações de elementos que sofrem interferências espectrais em instrumentos de baixa resolução. A única maneira de efetuar a determinação exata de S por ICP-QMS sem qualquer mudança instrumental ou adição de gases foi usando o método IFS. Apesar da melhora na exatidão, o procedimento para a determinação de S em microemulsões de biodiesel e diesel não atende as legislações mais exigentes atualmente, tais como a Europeia e a Brasileira, 10 mg kg^{-1} S. O uso do SF-ICP-MS em modo de alta resolução possibilitou um melhor entendimento dessa estratégia e a comprovação de que as espécies IFS sofrem flutuações similares que os íons interferentes no plasma e que a razão entre a intensidade de sinal analítico total e a intensidade de sinal da espécie IFS minimiza a contribuição do sinal do interferente sobre o sinal analítico total. Assim, interferências poliatômicas foram corrigidas sem necessidade de mudanças instrumentais ou utilização de gases adicionais.

O desempenho das técnicas SF-ICP-MS em modo de média resolução e ICP-MS/MS para a determinação de enxofre também foi avaliado. Os menores limites de detecção observados ao longo deste estudo para determinações de S por espectrometria de massa foram obtidos utilizando esses dois instrumentos. A associação do preparo de amostras empregando solução diluída de ácido nítrico e a digestão assistida por radiação micro-ondas, o método de diluição isotópica em SF-ICP-MS foi adequada para a determinação da concentração de S em uma amostra de diesel candidata a material de referência certificado do NIST. Com relação ao ICP-MS/MS, que representa a mais recente tecnologia disponível, demonstrou-se a superação de interferências poliatômicas na determinação de enxofre empregando 2 analisadores de massa quadrupolares e uma cela com arranjo octapolar e introdução de oxigênio para promover a formação de óxidos.

Considerando os métodos de ICP-MS estudados para a determinação de enxofre, ambos os procedimentos para a determinação de enxofre por SF-ICP-MS e por ICP-MS/MS atendem as legislações mais restritas para a quantidade de enxofre permitida em diesel e biodiesel com exatidão e precisão. Entre esses, considerando-se o custo de aquisição e manutenção e facilidade na operação, o procedimento por ICP-MS/MS é o mais adequado para análises de rotina.

Capítulo 12

Referências bibliográficas

1. SHAHID, E. M. & JAMAL, Y. "Production of biodiesel: A technical review". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**: 4732, 2011.
2. KELLY, F. J. & FUSSELL, J. C. "Air pollution and airway disease". *Clinical & Experimental Allergy*, **41**: 1059, 2011.
3. FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R. & POLITO, W. L. "Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel–biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography". *Energy*, **33**: 1801, 2008.
4. KNOTHE, G. "A história dos combustíveis derivados de óleos vegetais". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p. 5-18.
5. KNOTHE, G. "Introdução". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p. 1-4.
6. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; Lopes, W. A.; PEREIRA, P. A. P. & ANDRADE, J. B. "Biodiesel: an overview". *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**: 1313, 2005.
7. SINGH, S. P. & SINGH, D. "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14**: 200, 2010.
8. KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; Welz, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C. & FERREIRA, S. L. C. "Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – a review". *Talanta*, **73**: 1, 2007.
9. MCCORMICK, R. & ALLEMAN, T. L. "A viscosidade do biodiesel". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p.89-90.
10. KNOTHE, G. "Número de cetano e calor de combustão - Por que óleos vegetais são combustíveis diesel apropriados". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p. 83-88.
11. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. www.anp.gov.br Acesso em dezembro de 2013.
12. DEMIRBAS, A. "Importance of biodiesel as transportation fuel". *Energy Policy*, **35**: 4661, 2007.
13. MCCORMICK, R. & ALLEMAN, T. L. "Efeito do biodiesel sobre a emissão de poluentes de motores diesel". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p.181-192.
14. MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A. & ANDRADE, J. B. "Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância na química na atmosfera". *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, **5**: 28, 2003.
15. BOULYGA, S. F.; HEILMANN, J. & HEUMANN, K. G. "Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur

- in petroleum products". *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**: 1808, 2005.
16. SHANG, H.; ZHANG, H.; DU, W. & LIU, Z. "Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review". *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**: 1426, 2013.
 17. BREITKREITZ, M. C.; RAIMUNDO JR, I. M.; ROHWEDDER, J.J.R.; PASQUINI, C.; DANTAS FILHO, H. A.; JOSÉ, G. E. & ARAÚJO, M. C.U. "Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration". *Analyst*, **128**: 1204, 2003.
 18. MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, A.; CASAS-LEUO, O.-M.; ACERO-REYES, J.-R. & CASTILLO-MONROY, E.-F. "Comparison of potential environmental impacts on the production and use of high and low sulfur regular diesel by life cycle assessment" *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, **4**: 47, 2011.
 19. KASS, M. D.; THOMAS, J. F.; WILSON, D.; LEWIS, S. A. & SARLES, A. "Assessment of corrosivity associated with exhaust gas recirculation in a heavy-duty diesel engine". *SAE Technical Paper*, 2005-01-0657, 2005; doi:10.4271/2005-01-0657.
 20. MEEYOO, V.; TRIMM, D. L. & CANT, N. W. "The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**: L101, 1998.
 21. KÄRKKÄINEN, M.; HONKANEN, M.; VIITANEN, V.; KOLLI, T.; VALTANEN, A.; HUUHTANEN, M.; KALLINEN, K.; VIPPOLA, M.; LEPISTÖ, T.; LAHTINEN, J. & KEISKI, R. L. "Deactivation of diesel oxidation catalysts by sulphur in laboratory and engine-bench scale aging". *Top. Catal.*, **56**: 672, 2013.
 22. ZEISLER, R.; MURPHY, K. E.; BECKER, D. A.; DAVIS, W. C.; KELLY, W. R.; LONG, S. E. & SIEBER, J. R. "Standard reference materials[®] (SRMs) for measurement of inorganic environmental contaminants". *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**: 1137, 2006.
 23. STANISLAUS, A.; MARAFI, A. & RANA, M.S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". *Catal. Today*, **153**: 1, 2010.
 24. SRIVASTAVA, V. C. "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels". *RSC Adv.*, **2**: 759, 2012.
 25. SONG, C. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". *Catal. Today*, **86**: 211, 2003.
 26. SCHUMACHER, L. "Lubricidade do biodiesel". IN: *Manual do Biodiesel*. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.) São Paulo, Blucher, 2006. p.150-158
 27. MUÑOZ, M.; MORENO, F.; MONNÉ, C.; MOREA, J. & TERRADILLOS J. "Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels". *Renewable Energy*, **36**: 2918, 2011.
 28. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY. www.nist.gov Acesso em dezembro de 2013.
 29. SÁNCHEZ, R.; TODOLÍ, J. L.; LIENEMANN, C. & MERMET, J. M. "Determination of trace elements in petroleum products by inductively

- coupled plasma techniques: a critical review". *Spectrochim. Acta, Part B*, **88**: 104, 2013.
30. EVANS, P.; WOLFF-BRICHE, C. & FAIRMAN, B. "High accuracy analysis of low level sulfur in diesel fuel by isotope dilution high resolution ICP-MS, using silicon for mass bias correction of natural isotope ratios". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 964-969, 2001.
 31. THOMAS, R. "A beginner's guide to ICP-MS - part I". *Spectrosc.* **16**: 38, 2001.
 32. KIRKBRIGHT, G. F.; WARD, A. F. & WEST, T. S. "The determination of sulphur and phosphorus by atomic emission spectrometry with an induction-coupled high-frequency plasma source" *Anal. Chim. Acta*, **62**: 241, 1972.
 33. FABEC, J. L. & RUSCHAK, M. L. "Determination of nickel, vanadium, and sulfur in crudes and heavy crude fractions by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.*, **57**: 1853, 1985.
 34. HAUSLER, D. W. "Molecular size distribution of specific elements in petroleum crudes and 650 F + residua by size exclusion chromatography with inductively coupled plasma spectrometry detection". *Spectrochim. Acta, Part B*, **40**: 389, 1985.
 35. SUGHRUE, E. L.; HAUSLER, D.W.; LIAO, P. C. & STROPE, D. J. "Application of size exclusion chromatography with inductively coupled plasma emission spectrometric detection to residual oil hydrodesulfurization (HDS) and hydrodemetalization (HDM) studies". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**: 397, 1988.
 36. ROCHA, D. L.; BATISTA, A. D.; ROCHA, F.R.P.; DONATI, G. L. & NÓBREGA, J. A. "Greening sample preparation in inorganic analysis". *Trends Anal. Chem.*, **45**: 79, 2013.
 37. NASCIMENTO, A.N.; NAOZUKA, J. & OLIVEIRA, P.V. "Closed-vessel microwave-assisted digestion using a diluted oxidant mixture for trace element determination in petrochemical samples by axially-viewed ICP OES" *Braz. J. Anal. Chem.*, **3**: 131, 2011.
 38. MURILLO, M.; CARRION, N. & CHIRINOS, J. "Determination of sulfur in crude oils and related materials with a Parr bomb digestion method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 493, 1993.
 39. GENG, W.; NAKAJIMA, T.; TAKANASHI, H. & OHKI, A., "Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal". *Fuel*, **87**: 559, 2008.
 40. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A. & KNAPP, G. "Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination". *Anal. Chem.*, **76**: 3525, 2004.
 41. MELLO, P. A.; GIESBRECHT, C. K.; ALENCAR, M. S.; MOREIRA, E. M.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L. & FLORES, E. M. M. "Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry".

- Anal. Let., **41**: 1623, 2008.
42. PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F.A.; DRESSLER, V.L.; KNAPP, G. & FLORES, E. M. M. "Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion". *Spectrochim. Acta Part B*, **64**: 554, 2009.
 43. MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. & KNAPP, G. "Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**: 911, 2009.
 44. CHAVES, E. S.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A. J. & VANHAECKE, F. "Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution". *Spectrochim. Acta, Part B*, **66**: 733-739 (2011).
 45. BURGUERA, J. & BURGUERA, M. "Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future". *Talanta*, **64**: 1099, 2004.
 46. MURILLO, M. & CHIRINOS, J. "Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 237, 1994.
 47. SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A. & FREIRE, A. S. "Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions". *Spectrochim. Acta, Part B*, **63**: 800, 2008.
 48. HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCH, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L. & TAYLOR, C. E. "Inductively coupled argon plasmas as ion sources for mass spectrometric determination of trace elements". *Anal. Chem.*, **52**: 2283, 1980.
 49. HOUK, R. S. "Mass spectrometry of inductively coupled plasmas". *Anal. Chem.*, **58**: 97A, 1986.
 50. TAN, S. H. & HORLICK, G. "Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **40**: 445, 1986.
 51. YEH, C.-F.; JIANG, S.-J. & HIS, T.-S. "Determination of sulfur-containing amino acids by capillary electrophoresis dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **502**: 57, 2004.
 52. YU, L. L.; KELLY, W. R.; FASSETT, J. D. & VOCKE, R. D. "Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 140, 2001.
 53. THOMAS, R. "A Beginner's guide to ICP-MS Part IX- Mass Analyzers: collision/reaction cell technology". *Spectrosc.*, **17**: 42, 2002.
 54. WOODS, G. D. & FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**:

- 753, 2007.
55. BANDURA, D. R.; BARANOV, V. I. & TANNER, S. D. "Detection of ultra trace phosphorous and sulfur by quadrupole ICP-MS with dynamic reaction cell". *Anal. Chem.*, **74**: 1497, 2002.
 56. YANG, C.-H. & JIANG, S.-J. "Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell". *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**: 1389, 2004.
 57. LIN, L.-Y. & JIANG, S.-J. "Determination of sulfur compounds in water samples by ion chromatography dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Chinese Chem. Soc.*, **56**: 967, 2009.
 58. BALCAEN, L.; WOODS, G.; RESANO, M. & VANHAECKE, F. "Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**: 33, 2013.
 59. HEILMANN, J. & HEUMANN, K. G. "Sulfur trace determination in petroleum products by isotope dilution ICP-MS using direct injection by thermal vaporization (TV-ICP-IDMS)". *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**: 393, 2009.
 60. HEILMANN, J. & HEUMANN, K. G. "Development of a species-specific isotope dilution GC-ICP-MS method for the determination of thiophene derivatives in petroleum products". *Anal. Bioanal. Chem.* **390**: 643, 2008.
 61. THOMAS, R. "A beginner's guide to ICP-MS part VII: mass separation devices - double-focusing magnetic-sector technology". *Spectrosc.*, **16**: 22, 2001.
 62. HEILMANN, J.; BOULYGA, S. F. & HEUMANN, K. G. "Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion". *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**: 190, 2004.
 63. HEARN, R.; BERGLUND, M.; OSTERMANN, M.; PUSTICEK, N. & TAYLOR, P. "A comparison of high accuracy isotope dilution techniques for the measurement of low level sulfur in gas oils". *Anal. Chim. Acta*, **532**: 55, 2005.
 64. BOULYGA, S. F.; HEILMANN, J.; PROHASKA, T. & HEUMANN, K. G. "Development of an accurate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples". *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**: 697, 2007.
 65. MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; BORSZÉKI J. & HALMOS, P. "Determination of sulfur content of diesel fuels and diesel fuel-like fractions of waste polymer cracking". *Talanta*, **69**: 776, 2006.
 66. MANN, J. L.; VOCKE, JR., R. D. & KELLY, W.R. "Determination of low-level (sub-microgram) sulfur concentrations by isotope dilution multi-collector inductively couple plasma mass spectrometry using a ³³S spike and internal normalization for mass bias correction". *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**: 1175, 2012.
 67. YOUNG, C. G.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A. & JONES, B. T. "Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines". *Talanta*, **84**: 995,

- 2011.
68. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S. & NÓBREGA, J. A. "Interference standard and oxide ion detection as strategies to determine phosphorus and sulfur in fuel samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**: 1274, 2012.
 69. AMAIS, R. S.; DONATI, G. L. & NÓBREGA, J. A. "Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-QMS". *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**: 797, 2012.
 70. AMORIM, F. A. C.; WELZ, B.; COSTA, A. C. S.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R. & FERREIRA, S. L. C. "Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques - review" *Talanta*, **72**: 349, 2007.
 71. NÓBREGA, J. A.; TREVIZAN, L. C.; ARAÚJO, G. C. L. & NOGUEIRA, A. R. A. "Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation – review." *Spectrochimica Acta Part B*, **57**: 1855, 2002.
 72. NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. "Decomposições assistidas por radiação micro-ondas". IN: Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. KRUG, F. J. (Ed.). Piracicaba, 2010. p. 276-325.
 73. COSTA, L. M.; FERREIRA, S. L. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Use of factorial design for optimization of microwave-assisted digestion of lubricating oil". *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**: 1269, 2005.
 74. SANT'ANA, F. W., SANTELLI, R. E., CASSELLA, A.R. & CASSELLA, R. J. "Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry" *J. Hazard. Mater.*, **149**: 67, 2007.
 75. AGAZZI, A. & PIROLA, C. "Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation". *Microchem. J.*, **67**: 337, 2000.
 76. KUBRAKOVA, I. V.; FORMANOVSKII, A. A.; KUDINOVA, T. F. & KUZ'MIN, N. M. "Microwave oxidation of organic compounds by nitric acid". *J. Anal. Chem.*, **54**: 460, 1999.
 77. KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C. M. B.; GUIDA, M. A. B.; BARBOSA, I. S.; PASSOS, M. L. C.; SARAIVA, M. L. M. F. S. & LIMA, J. L. F. C. "Evaluation of digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry" *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 2278, 2010.
 78. ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant material". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 2121, 2002.
 79. BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; PICOLOTO, R. S.; BARIN, J. S. & NÓBREGA, J. A. "Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid". *Anal. Meth.*, **2**: 734, 2010.

80. TREVIZAN, L. C.; DONATI, G. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; & NÓBREGA, J. A. "Microwave-assisted procedures for sample preparation: recente developments". IN: Trends in Sample Preparation. ARRUDA, M. A. Z. (Ed.). Nova Iorque, Nova Science Publishers, Inc. 2007. p. 29-52
81. THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGUESS, K. "The concept of background equivalent concentration in spectroscopy". Spectrosc., **15**: 33, 2000.
82. VAN HEUZEN, A. A. "ICP-MS in petroleum industry". IN: Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. DATE, A. R. & GRAY, A. L. (Eds.) London, Blackie Academic & Professional, 1989. p. 169-188.
83. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R.; GRINBERG, P. & BRANDÃO, G. P. "The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry: viewpoint". Spectrochim. Acta Part B, **62**: 939, 2007.
84. EDLUND, M.; VISSER, H. & HEITLAND, P. "Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry". J. Anal. At. Spectrom., **17**: 232, 2002.
85. AMAIS, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry". Microchem. J., **96**: 146, 2010.
86. WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G. O.; FERREIRA, S. L. C.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M. & BECKER-ROSS, H. "Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—a review" Anal. Chim. Acta, **647**: 137, 2009.
87. SCHIAVO, D.; TREVIZAN, L. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. & NÓBREGA, J. A. "Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing". Spectrochim. Acta Part B, **64**: 544, 2009.
88. Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR 15867:2010, Biodiesel — Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES).
89. American Society for Testing and Materials, ASTM D5453–12. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence.
90. International Organization for Standardization, ISO 20846:2011. Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method.
91. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S. & NÓBREGA, J. A. Improving accuracy in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry: the interference standard method. Spectrosc., **27**: 44, 2012.
92. AMAIS, R. S.; DONATI, G. L. & NÓBREGA, J. A. "Application of the interference standard method for the determination of sulfur, manganese and iron in foods by inductively coupled plasma mass spectrometry". Anal. Chim.

- Acta, **706**: 223, 2011.
93. YANG, C.-H. & JIANG, S.-J. "Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell". *Spectrochim. Acta Part B*, **59**:1389, 2004.
 94. WU, M.-C.; JIANG, S.-J. & HIS, T.-S.; "Determination of the ratio of calcium to phosphorus in food stuffs by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry". *Anal Bioanal. Chem.*, **377**: 154, 2003.
 95. DIVJAK, B. & GOESSLER, W.; "Ion chromatographic separation of sulfur-containing inorganic anions with an ICP-MS as element-specific detector". *J. Chromatogr., A*, **844**: 161, 1999.
 96. MENEGÁRIO, A. A.; GINE, M. F.; BENDASSOLLI, J. A. ; BELLATO, A. C. S. & TRIVELIN, P. C. O. "Sulfur isotope ratio (^{34}S : ^{32}S) measurements in plant material by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 1065, 1998.
 97. National Institute of Standards and Technology, Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>. Acesso em maio de 2013.
 98. CIAVARDELLI, D.; SACCHETTA, P.; FEDERICI, G.; DI ILIO, C. & URBANI, A. "Protein phosphorylation stoichiometry by simultaneous ICP-QMS determination of phosphorus and sulfur oxide ions: a multivariate optimization of plasma operating conditions". *Talanta*, **80**: 1513, 2010.
 99. KOPLÍK, R.; PAVELKOVÁ, H.; CINCIBUCHOVÁ J.; MESTEK, O.; F. KVASNIČKA & SUCHÁNEK, M. "Fractionation of phosphorus and trace elements species in soybean flour and common white bean seeds by size exclusion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Chromatogr., B*, **770**: 261, 2002
 100. JAKUBOWSKI, N.; STUEWER, D. New Instrumental Developments and Analytical Applications in ICP-MS. IN: Plasma source mass spectrometry developments and applications. Holland, G. & Tanner, S. D. (Eds). Royal Society of Chemistry, 1998. p. 576-590.
 101. BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 1a ed. Chichester, Wiley, 2008. p. 98.
 102. TALOR, H. E. *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Practices and Techniques*. 1a ed. San Diego, Academic Press, 2001. p. 117-122.
 103. VOGL, J. & PRITZKOW, W. "Isotope dilution mass spectrometry - a primary method of measurement and its role for RM certification". *Journal of Metrology Society of India*, **25**: 135, 2010.
 104. FASSETT, J. D. & PAULSEN, P. J. "Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis". *Anal. Chem.*, **60**: 643A, 1989.
 105. WATTERS JR., R. L.; EBERHARDT, K. R.; BEARY, E. S. & FASSETT, J. D. "Protocol for isotope dilution using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of inorganic elements". *Metrologia*, **34**: 87, 1997.
 106. BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 1a

ed. Chichester, Wiley, 2008. p.196.

107. AGATEMOR, C. & BEAUCHEMIN, D. "Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review". *Anal. Chim. Acta*, **706**: 66, 2011.
108. CANALS, A.; HERNANDIS, V.; TODOLÍ, J. L. & BROWNER, R. F. "Fundamental studies on pneumatic generation and aerosol transport in atomic spectrometry: effect of mineral acids on emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **50**: 305, 1995.
109. THOMAS, R. "A beginner's guide to ICP-MS, part XII - a review of interferences". *Spectrosc.*, **17**: 24, 2002.
110. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", ISBN 92-67-10188-9, 1a ed. Geneva, Switzerland, ISO, 1993.
111. OHNO, T.; MURAMATSU, Y.; SHIKAMORI, Y.; OYAMA C.; OKABE N. & MATSUZAKI H. "Determination of ultratrace ^{129}I in soil samples by triplequadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples". *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**: 1283, 2013.