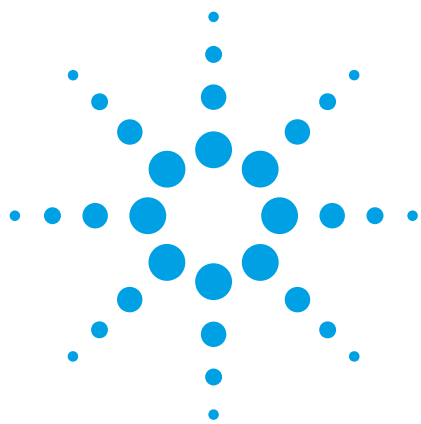




Determinação de silício em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica com plasma por micro-ondas

Nota de aplicação

Energia e combustíveis

Autores

Renata S. Amais*, George L. Donati*, Daniela Schiavo† e Joaquim A. Nóbrega*

* Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

† Agilent Technologies, São Paulo, SP, Brasil



Introdução

A presença de metais e metaloides em produtos petroquímicos pode afetar o desempenho dos motores e contribuir para reduzir a vida útil dos equipamentos. Além disso, alguns elementos atuam como veneno para o catalisador, contribuindo para aumentar a quantidade de gases tóxicos e material particulado emitidos pelos veículos. Compostos de silício como os siloxanos, por exemplo, são adicionados ao diesel como agentes antiespumantes. Durante a combustão, esses compostos se decompõem para formar o óxido de silício, que pode criar uma camada de revestimento no catalisador do sistema de exaustão e aumentar significativamente a poluição do ar [1]. Dessa forma, as regulamentações neste campo de análise são cada vez mais comuns e a recente legislação brasileira estabeleceu que a concentração máxima de Si e Al no diesel deve ser de 80 mg/kg⁻¹ [2].



Agilent Technologies

Esta nota de aplicação descreve a determinação de Si em amostras de diesel e biodiesel com o uso do espectrômetro de emissão atômica com plasma por micro-ondas Agilent 4100 MP-AES. Esse instrumento produz um plasma estável e robusto com o uso da energia de micro-ondas acoplada magneticamente. Um gerador de nitrogênio alimenta o plasma de micro-ondas sem que o instrumento precise de quaisquer gases adicionais, o que reduz significativamente os custos operacionais.

Diferentes procedimentos de preparo de amostras foram avaliados e a robustez do instrumento foi demonstrada através da análise de amostras diluídas em etanol a 90% v/v. Neste caso, recuperações adequadas foram observadas mesmo com o emprego de soluções de referência preparadas em meio aquoso e usando o método de calibração externa, sem a necessidade do emprego de compatibilização de matriz.

Experimento

Instrumentação

O Agilent 4100 MP-AES foi utilizado em todas as determinações. O sistema de introdução de amostras foi composto de tubulação resistente a solventes, câmara ciclônica de duplo passo e nebulizador inerte OneNeb. Esse nebulizador proporciona um aerossol mais homogêneo, com partículas menores, o que aumenta a eficiência da nebulização e melhora a sensibilidade [3].

Um Módulo de Controle Externo de Gás (EGCM) foi usado para introduzir ar no plasma e impedir a deposição de carbono na tocha e nos componentes ópticos. O EGCM também contribui para a estabilidade do plasma e a redução da emissão de sinal de fundo em análises de amostras orgânicas.

O software Agilent MP Expert permite fazer a correção de fundo automática (Auto) para obter resultados mais precisos e exatos. A correção de fundo automática consiste em registrar, armazenar e subtrair automaticamente o espectro do fundo de cada solução de amostra e padrão analisada. O software MP Expert também otimiza a pressão do nebulizador e a posição de visualização de cada comprimento de onda utilizado. Neste trabalho, a solução padrão de referência usada para obter a curva de calibração analítica também foi usada para otimizar, de maneira rápida e fácil, esses parâmetros. As configurações e condições de operação do instrumento para determinação de Si estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Condições de operação do Agilent 4100 MP-AES para a determinação de Si em amostras de diesel e biodiesel

Parâmetro do instrumento	Condição de operação
Nebulizador	OneNeb inerte
Câmara de nebulização	Ciclônica de duplo passo
Tempo de leitura (s)	10
Quantidade de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção do sinal de fundo	Automático

Tabela 2. Posições de visualização do silício, pressões do nebulizador e configurações do Módulo de Controle Externo de Gás (EGCM)

Meio da amostra	Comprimento de onda (nm)	Pressão do nebulizador (kPa)	EGCM
Microemulsão	251,611	100	Médio
	288,158	120	Médio
Aquoso	251,611	120	Médio
	288,158	160	Médio

Um forno de micro-ondas com cavidade (Ethos 1600, Milestone, Sorisole, Itália) equipado com recipientes de PFA de 45 mL foi empregado para a digestão de amostras de diesel e biodiesel.

Reagentes e soluções padrão

O ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), purificado previamente usando um sistema de destilação de ácidos (Milestone), e o peróxido de hidrogênio a 30% m/m (Synth, São Paulo, SP, Brasil) foram empregados na digestão das amostras. Triton X-100 (Acros Organics, Geel, Bélgica), n-propanol e óleo mineral (Tedia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), sem nenhuma purificação adicional, foram usados para o preparo das microemulsões. Uma solução de Si 1000 mg/L (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, Brasil) foi diluída adequadamente para preparar soluções padrão de referência em meio aquoso e também microemulsões. Experimentos de adição e recuperação também foram efetuados adicionando essa solução em microemulsões e em digeridos. O etanol de grau analítico (J. T. Baker, Hexis, São Paulo, SP, Brasil) foi usado na diluição direta da amostra. Uma solução de Si 1000 mg/L em meio orgânico (Conostan, Quimlab, Jacareí, SP, Brasil) foi usada em estudos de adição e recuperação de amostras de diesel e biodiesel diluídos em etanol. Uma calibração externa com soluções padrão aquosas em HNO₃ 1% v/v foi realizada para a determinação de Si em amostras digeridas e em amostras simplesmente diluídas em etanol de 90% v/v.

Amostras e preparo das amostras

As amostras de biodiesel foram fornecidas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil). As amostras de combustível diesel contendo 5% v/v de biodiesel (B5), de acordo com a legislação brasileira [4], foram obtidas em postos de gasolina de São Carlos, SP, Brasil.

Foram avaliados três procedimentos de preparo de amostras: digestão assistida por radiação micro-ondas, preparação de microemulsão em n-propanol e diluição em etanol. A digestão das amostras foram realizadas com o uso de HNO_3 50% v/v (7 mol/L) e 3,0 mL de H_2O_2 30% m/m. A Tabela 3 apresenta o programa de aquecimento empregado.

Tabela 3. Programa de aquecimento empregado para a digestão das amostras de diesel e biodiesel por radiação de micro-ondas com cavidade

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

As microemulsões foram preparadas usando 0,5 mL de Triton X-100 e 0,5 mL de uma solução aquosa de HNO_3 a 20% v/v para 1,0 mL de diesel ou biodiesel. O volume final foi completado para 10 mL com n-propanol e a mistura foi homogeneizada por 2 minutos com um agitador vórtex [5]. Durante o preparo das soluções padrão de referência de microemulsão, a amostra foi substituída por 0,2 mL de óleo mineral, que simula a viscosidade da matriz. A diluição direta das amostras em etanol foi realizada com a adição de 9 mL de solvente para 1 mL de amostra.

Resultados e discussão

Limites de detecção instrumental em meios diferentes

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) para os meios de HNO_3 1% v/v e microemulsão foram calculados através de concentrações equivalentes aos sinais de fundo (BEC) e razões sinais analíticos/sinais de fundo (SBR) obtidas com uma solução padrão de referência de Si 1,0 mg/L e 10 leituras consecutivas de branco analítico em cada caso. Os valores de LOD e LOQ são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de desempenho para a determinação do silício por MP-AES.

a = faixa linear dinâmica (LDR) com início no limite de detecção.

b = repetibilidade apresentada como desvio padrão relativo para uma solução de Si 2 mg/L (n = 10).

	HNO_3 1% v/v			Microemulsão		
	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LDR ^a (Décadas)	RSD ^b (%)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LDR ^a (Décadas)	RSD ^b (%)
Si (251,611 nm)	20	2,3	1,6	5	2,6	1,6
Si (288,158 nm)	240	0,9	1,3	5	2,5	0,4

Considerando-se a legislação para Si [2], os três procedimentos desenvolvidos apresentaram sensibilidade adequada para aplicação no controle de qualidade. É importante observar que o plasma produzido pelo 4100 MP-AES é estável e não foi extinto mesmo com a introdução de altas concentrações de n-propanol ou etanol. Além disso, não foi observada deposição de carbono na tocha nem na janela de pré-óptica após muitas horas de operação.

Exatidão

A exatidão dos três procedimentos foi avaliada por experimentos de adição e recuperação em ambas as matrizes. Nas amostras digeridas e microemulsões, foram adicionados concentrações de 3,0 ou 1,0 mg/L de Si em meio aquoso, respectivamente, após a digestão ou diretamente nas amostras durante o preparo das microemulsões. Duas concentrações diferentes foram avaliadas para o procedimento de diluição com etanol: 0,5 e 1,0 mg/L de Si em meio orgânico. Os resultados são mostrados na Tabela 5 e todas as recuperações variaram entre 80% e 102%.

A combinação do aerossol mais homogêneo obtido com o nebulizador OneNeb, a eficiente redução de sinal de fundo através do EGCM e a correção de fundo automática confiável proporcionada pelo recurso do software foram fundamentais para obter resultados exatos e precisos na análise de matrizes com alto teor de carbono.

Tabela 5. Experimentos de adição e recuperação para determinação de Si em diesel e biodiesel após digestão da amostra, preparo de microemulsão ou diluição em etanol (9:1 - etanol:amostra). Concentrações em mg/L.

a = solução com adição em meio aquoso. b = solução com adição em meio orgânico.

Amostra	Linha de emissão de Si (nm)	Digestão ^a		Etanol ^b		Microemulsão ^a	
		Adicionado	Recuperado	Adicionado	Recuperado	Adicionado	Recuperado
Biodiesel	251,611	3,0	3,05 ± 0,07	0,5	0,45 ± 0,03	1,0	0,89 ± 0,05
				1,0	0,99 ± 0,09		
	288,158	3,0	3,05 ± 0,01	0,5	0,40 ± 0,04	1,0	0,89 ± 0,06
				1,0	1,02 ± 0,17		
Diesel	251,611	3,0	3,09 ± 0,10	0,5	0,47 ± 0,01	1,0	0,96 ± 0,03
				1,0	0,91 ± 0,01		
	288,158	3,0	3,07 ± 0,15	0,5	0,46 ± 0,01	1,0	0,96 ± 0,04
				1,0	0,95 ± 0,01		

Conclusões

A determinação do silício não é uma tarefa fácil, especialmente para combustíveis que apresentam alta viscosidade e alto teor de carbono. Neste trabalho, as determinações de Si foram realizadas com sucesso mesmo empregando a simples diluição das amostras com etanol e uso de calibração externa com soluções em meio aquoso. Os procedimentos de preparo das amostras avaliados são benéficos para o meio ambiente, pois utilizam solventes menos tóxicos. Além disso, é possível obter facilmente uma alta frequência analítica em análises de rotina. Não se observou deposição de carbono ou redução de desempenho ao introduzir elevadas quantidades de carbono ao Agilent 4100 MP-AES mesmo sem a utilização de uma câmara de nebulização resfriada. Duas importantes vantagens deste instrumento são os baixos custos operacionais e a segurança do laboratório, pois não requer o uso de gases inflamáveis ou caros. Considerando-se o custo, o desempenho e a capacidade multielementar, o Agilent 4100 MP-AES é uma alternativa adequada e eficiente para espectrometria de absorção atômica com chama para essa aplicação e apresenta melhor desempenho para elementos críticos como o que foi investigado neste trabalho. Para a determinação de Si em amostras de diesel e biodiesel recomenda-se a diluição em etanol e calibração externa com soluções aquosas, considerando sua simplicidade e frequência analítica.

Referências

- [1] Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P. & Mermet, J. M. (2009). Effect of the silicon chemical form on the emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for xylene matrices. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 391–401.
- [2] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 52 de dezembro de 2010 - DOU 30.12.2010.
- [3] Aguirre, M. A., Kovachev, N., Almagro, B., Hidalgo, M. & Canals, A. (2010). Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring technology. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 1724–1732.
- [4] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução CNPE N° 6 de outubro de 2009 - DOU 26.10.2009.
- [5] Amais, R. S., Garcia, E. E., Monteiro, M. R. & Nóbrega, J. A. (2012). Determination of Ca, Mg, and Zn in biodiesel micro-emulsions by FAAS using discrete nebulization. *Fuel*, 93, 167–171.

www.agilent.com/chem

A Agilent Technologies não é responsável por erros contidos neste documento ou por danos incidentais ou consequenciais em relação ao fornecimento, desempenho ou uso deste material.

As informações, descrições e especificações nesta publicação estão sujeitas a mudanças sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2012

Publicado em 21 de maio de 2012

Número de publicação: 5991-0490PTBR



Agilent Technologies