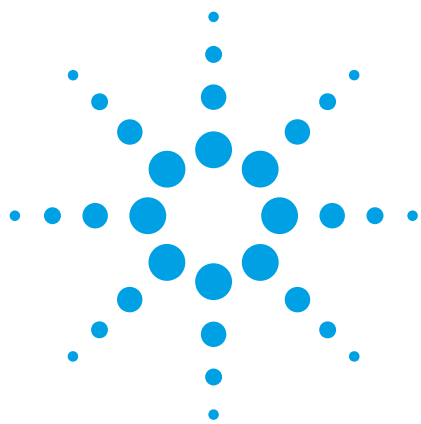




Determinação de Cr, Ni, Pb e V em combustível etanol por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas

Nota de aplicação

Energia e combustíveis

Autores

George L. Donati*, Renata S. Amais*, 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



Resumo

A proposta é de um método simples empregando diluição para a determinação de Cr, Ni, Pb e V em combustível etanol por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). As amostras foram preparadas facilmente e nenhum gás especial ou caro foi necessário para a realização das análises. Todos os limites de detecção obtidos (ex., entre 0,3 - 40 µg/l) foram compatíveis com a maioria da legislação vigente relacionada aos impactos causados pela queima de combustíveis no ambiente e aos efeitos dos contaminantes sobre o desempenho do motor.



Agilent Technologies

Introdução

Desde a primeira crise do petróleo na metade da década de 70, o combustível etanol tem sido usado com frequência em automóveis. Mais recentemente, a grande quantidade disponível de motores de combustível flex, combinada às vantagens ambientais do uso dessa fonte de energia renovável, aumentaram a produção e o consumo de etanol em todo o mundo. No Brasil, este combustível é produzido a partir da cana-de-açúcar, que fornece alto rendimento e é um exemplo de fonte de energia sustentável [1].

A presença de metais em combustíveis pode reduzir o desempenho do motor e/ou deteriorar a qualidade do combustível por reações de decomposição oxidativa [2]. Além disso, alguns elementos potencialmente tóxicos podem estar naturalmente presentes no etanol, devido à composição do solo onde a cana-de-açúcar foi produzida. Por outro lado, esses elementos podem ser introduzidos no combustível durante a produção, o armazenamento e/ou o transporte. Assim, após a combustão do combustível, esses elementos podem aumentar significativamente a poluição do ar [3].

Nesta nota de aplicação, apresentamos a análise direta do combustível etanol para a determinação de Cr, Ni, Pb e V usando o espectrômetro Agilent 4100 de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Este instrumento é um plasma de nitrogênio, que é gerado por energia de micro-ondas acoplada magneticamente. Uma das principais vantagens deste instrumento é a redução dos custos de operação e manutenção. Nenhuma fonte de gás é necessária, pois um gerador de nitrogênio e um compressor de ar são suficientes para a operação do instrumento. Neste trabalho, foram obtidos resultados precisos pela simples diluição de amostras de etanol com soluções aquosas de HNO_3 de 1% v/v.

Experimental

Instrumentação

Todas as medições foram realizadas com o Agilent 4100 MP-AES. O sistema de introdução de amostras foi composto de tubulação resistente a solventes orgânicos, câmara de nebulização ciclônica tipo duplo passo e nebulizador OneNeb inerte. Como as amostras de combustível foram introduzidas diretamente sem

tratamento prévio além da diluição em solução aquosa, injetou-se ar no plasma de nitrogênio por um módulo de controle externo de gás (EGCM) para evitar a deposição de carbono na tocha ou na janela da pré-óptica. A injeção de ar também contribuiu para manter a estabilidade do plasma e reduzir a emissão de sinal de fundo causada pela introdução de solventes orgânicos.

A correção de sinal de fundo foi realizada automaticamente usando a correção de fundo automática no software Agilent MP Expert, que registra, armazena e subtrai o espectro do sinal de fundo para cada elemento. O espectro de sinal de fundo é obtido de uma solução branca. Este espectro é então subtraído de todas as soluções de amostras e referências. Além disso, parâmetros como a pressão do nebulizador e a posição de visualização de cada comprimento de onda monitorado podem ser automaticamente otimizados. As Tabelas 1 e 2 mostram as configurações e condições operacionais instrumentais para determinar o Cr, Ni, Pb e V em amostras de combustível etanol.

Tabela 1. Condições de operação do Agilent 4100 MP-AES para a análise direta de amostras de combustível etanol.

Parâmetros do instrumento	Condições de operação
Nebulizador	OneNeb inerte
Câmara de nebulização	Ciclônica de duplo passo
Tempo de leitura (s)	5
Quantidade de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção de sinal de fundo	Automático

Tabela 2. Pressão do gás de nebulização e configurações do EGCM para medições de Cr, Ni, Pb e V

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Pressão do nebulizador (kPa)	EGCM
Cr	425,433	240	Alto
Ni	352,454	180	Alto
Pb	405,781	100	Alto
V	437,923	240	Alto

Reagentes e soluções padrão

Para preparar todas as soluções, utilizou-se ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) purificado previamente através de um sistema de destilação de ácidos (Milestone, Sorisole, Itália). Soluções monoelementares contendo

1000 mg/l de Cr, Ni, Pb ou V (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, Brasil) foram usadas para preparar soluções padrão de referência e para realizar experimentos de adição. O etanol de grau analítico (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ, EUA) foi usado na comparação com matrizes de soluções padrão de referência usadas para construir as curvas de calibração analítica.

Amostras e preparo das amostras

As amostras de combustível etanol (etanol hidratado) foram obtidas em postos de gasolina em São Carlos, SP, Brasil. De acordo com a legislação brasileira, a quantidade máxima permitida de água no combustível etanol hidratado é de 4,9% v/v [4]. As amostras foram diluídas 10 vezes em HNO₃ de 1% v/v. As soluções padrão de referência usadas no método de calibração externa foram preparadas diluindo volumes adequados de soluções padrão inorgânicas de Cr, Ni, Pb ou V em HNO₃ de 1% v/v. O etanol foi adicionado a cada solução padrão de referência até uma concentração final de 10% v/v.

Resultados e discussão

Figuras de mérito

O desempenho analítico de cada elemento foi avaliado antes da análise da amostra. Os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) foram calculados usando as concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC), as relações entre sinal e ruído (SBR) e os desvios padrão relativos para 10 medições em branco consecutivas em cada caso. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos de LOD e LOQ. A partir desses dados é possível perceber que o 4100 MP-AES possui uma capacidade de detecção superior, por exemplo, em comparação à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O plasma de micro-ondas é especialmente vantajoso para elementos refratários como Cr e V. Neste caso, as temperaturas mais altas atingidas no plasma possibilitam LODs mais baixos sem requerer a adição de gases especiais, como seria necessário em determinações de FAAS com chamas acetileno-óxido nitroso [5].

Experimentos de adição foram realizados para avaliar a exatidão de análises diretas de amostras do combustível etanol. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Para todos os analitos avaliados, a

recuperação variou de 92% a 108%, indicando baixa intensidade dos efeitos da matriz normalmente causados por compostos orgânicos e elementos concomitantes como Cu, Na e Fe.

Tabela 3. Figuras de mérito para determinações de Cr, Ni, Pb e V em combustível etanol por MP-AES.

* Limites instrumentais de detecção e quantificação.

† Limite de detecção considerando a diluição da amostra (1:9 v/v de combustível etanol em 1% v/v de HNO₃).

Elemento	LOD* (µg/l)	LOQ* (µg/l)	LOD na amostra† (µg/kg)
Cr	0,7	2,2	9
Ni	16	52	200
Pb	40	130	490
V	0,3	0,9	4

Tabela 4. Experimentos de adição para determinar Cr, Ni, Pb e V em amostras de combustível etanol.

Elemento	Adicionado (µg/l)	Encontrado (µg/l)	Recuperação (%)
Cr	20	21,2 ± 1,2	106
	100	95,1 ± 1,2	95
	500	460 ± 30	92
Ni	100	95,3 ± 0,8	95
Pb	400	430 ± 10	108
	1000	990 ± 10	99
V	20	19,8 ± 1,6	99
	100	98,4 ± 1,4	98
	500	460 ± 20	92

Conclusões

A análise direta do combustível etanol usando o Agilent 4100 MP-AES é um método simples e eficiente que pode ser facilmente implementado em análises de rotina. Três amostras foram analisadas e nenhuma delas apresentou contaminação com os elementos avaliados (por ex., as concentrações estão abaixo dos limites de detecção). Um método simples de diluição, com soluções em HNO₃ de 1% v/v, foi adequado para determinações precisas e pontuais de Cr, Ni, Pb e V. O EGCM evitou a deposição de carbono na tocha ou nos componentes pré-ópticos e ajudou a reduzir os sinais de ruído e a aumentar a precisão.

Referências

1. Silva, J. E., Silva, F. A., Pimentel, M. F., Honorato, R. S., Silva, V. L., Montenegro, M. C. B. S. M. e Araújo, A. N. (2006). A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 70, 522–526.
2. Oliveira, M. F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Fernandes, A. P., Moraes, M. e Stradiotto, N. R. (2004). Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury film electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 135–140.
3. Saint’Pierre, T. D., Maranhão, T. A., Frescura, V. L. A. e Curtius, A. J. (2005). The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 605–613.
4. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP 7, D.O.U. 10.2.2011.
5. Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R. e Ferreira, S. L. C. (2007). Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, 72, 349–359.

www.agilent.com/chem

A Agilent Technologies não será responsável pelos 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 9 de agosto de 2012

Número de publicação: 5991-0771PTBR



Agilent Technologies