

QFL - 1405
QUÍMICA EXPERIMENTAL AVANÇADA

Determinação de Na, P e S em
Biodiesel por ICP OES

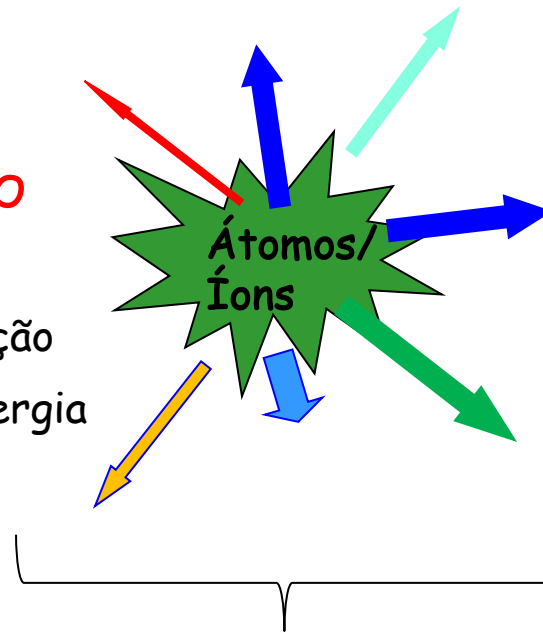
Pedro Vitoriano Oliveira
(pvolivei@iq.usp.br)

23/06/2023

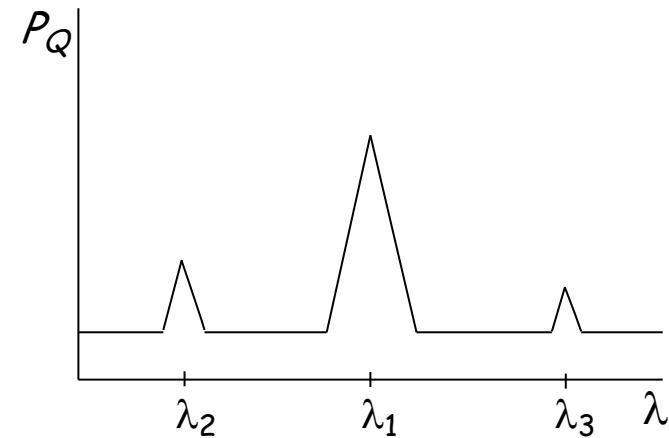
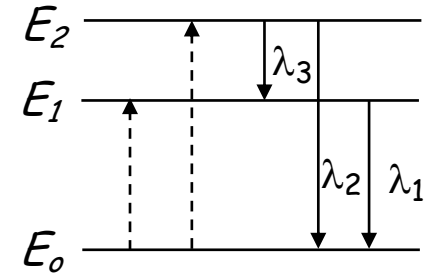
Espectrometria de emissão atômica/iônica

FONTE DE EXCITAÇÃO

- ▶ Temperatura
- ▶ Interação com radiação
- ▶ Transferência de energia

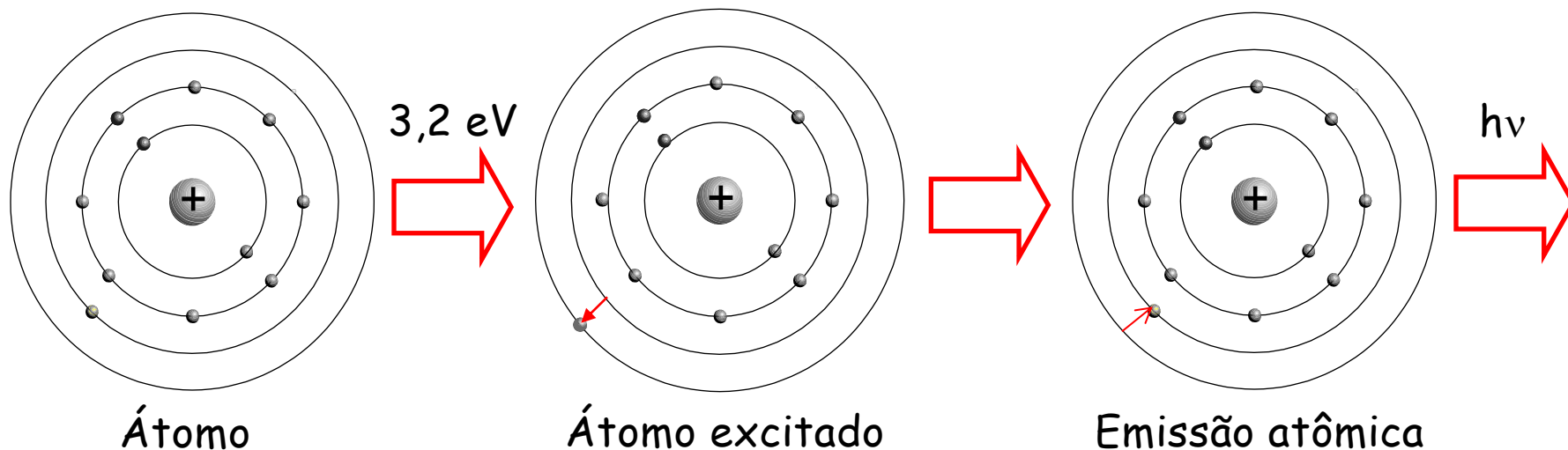


Radiação Emitida
 P_Q

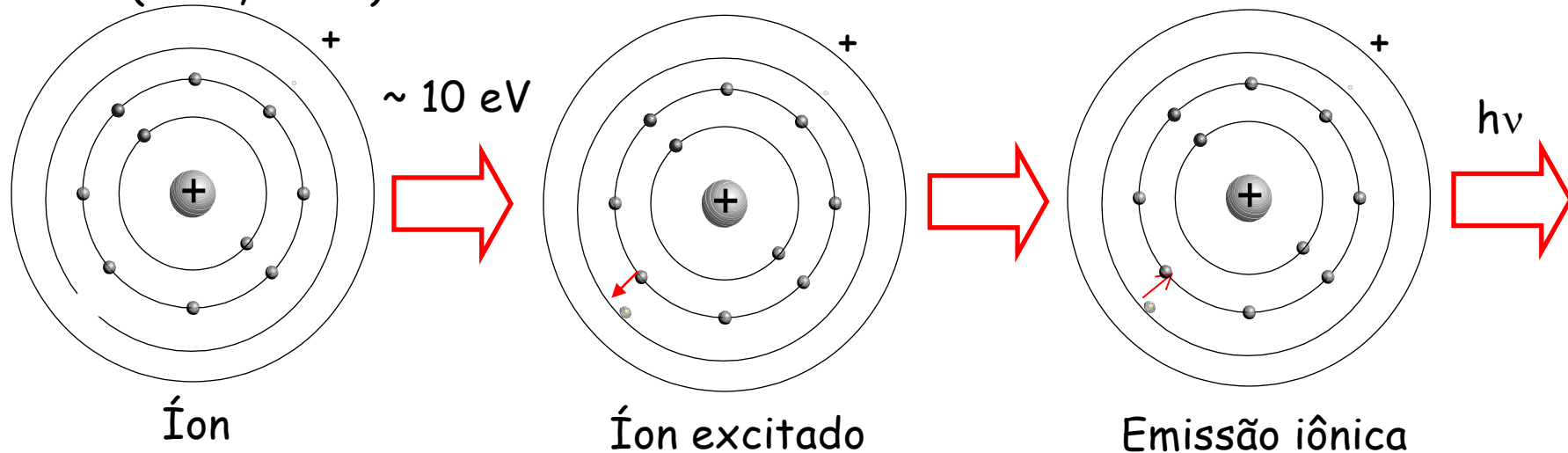


Princípio da emissão atômica e iônica

► Na^0 ($Z=11$, $A=23$)

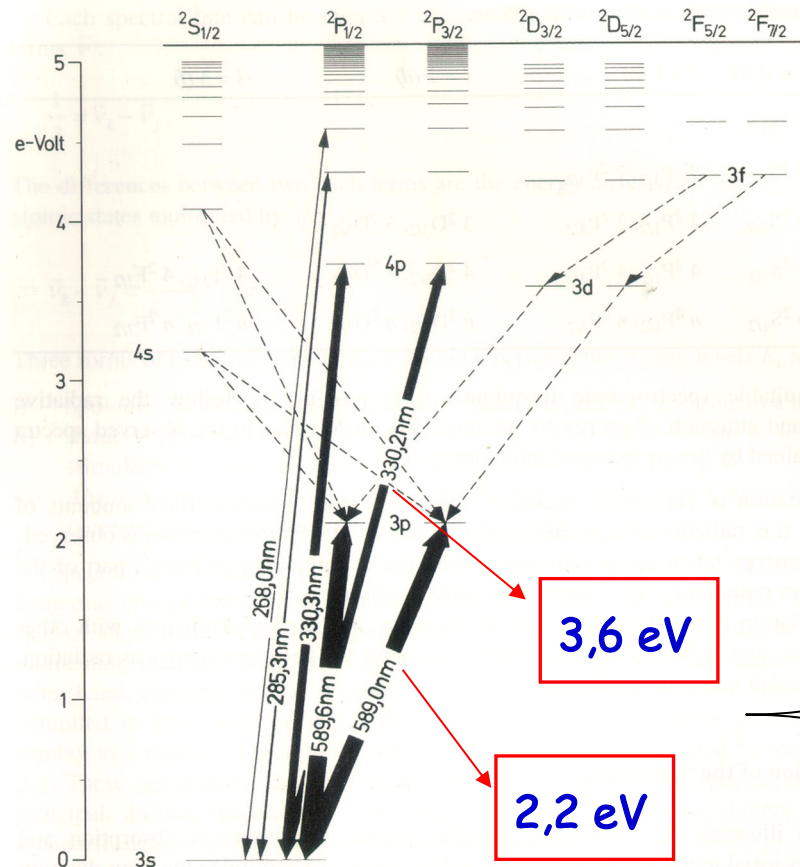


► Na^+ ($Z=11$, $A=23$)

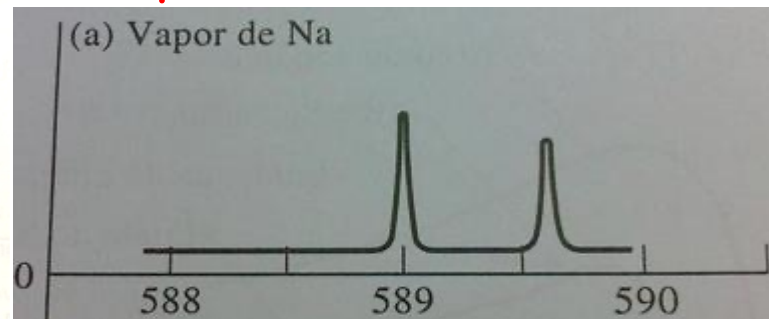


Princípio da emissão atômica e iônica

resonance lines, they form the main series.



Espectro de emissão de Na



**Energias necessárias
para ocorrer a
excitação nos
comprimentos de
onda: 589,0 nm e
589,6 nm.**

Energia de Ionização

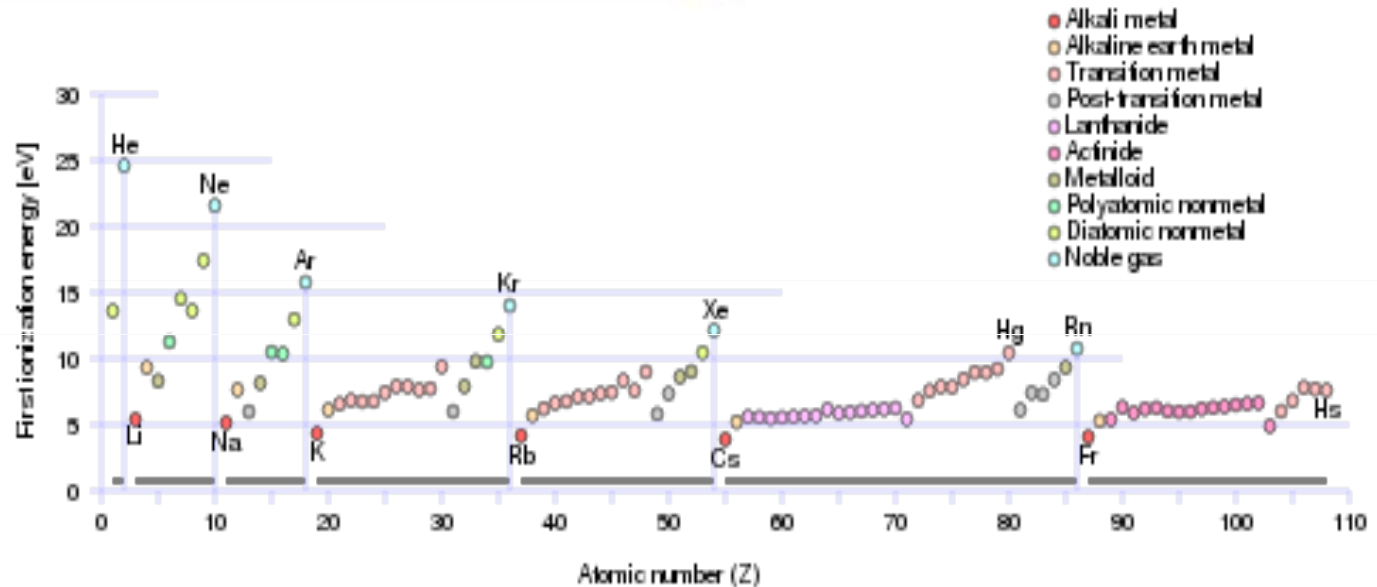


Chama ar/propano: $T \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chama ar/ C_2H_2 : $T \sim 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$: $T \sim 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$

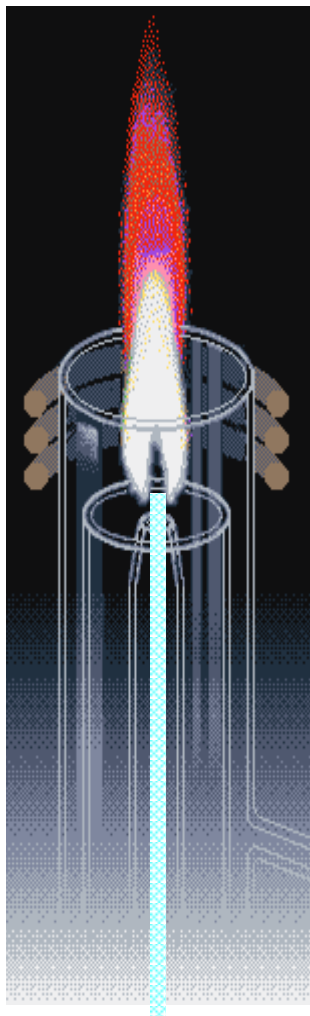
Plasma: $5000\text{--}9500\text{ }^{\circ}\text{C}$



Emissão Atômica e Iônica: Princípio Fundamental

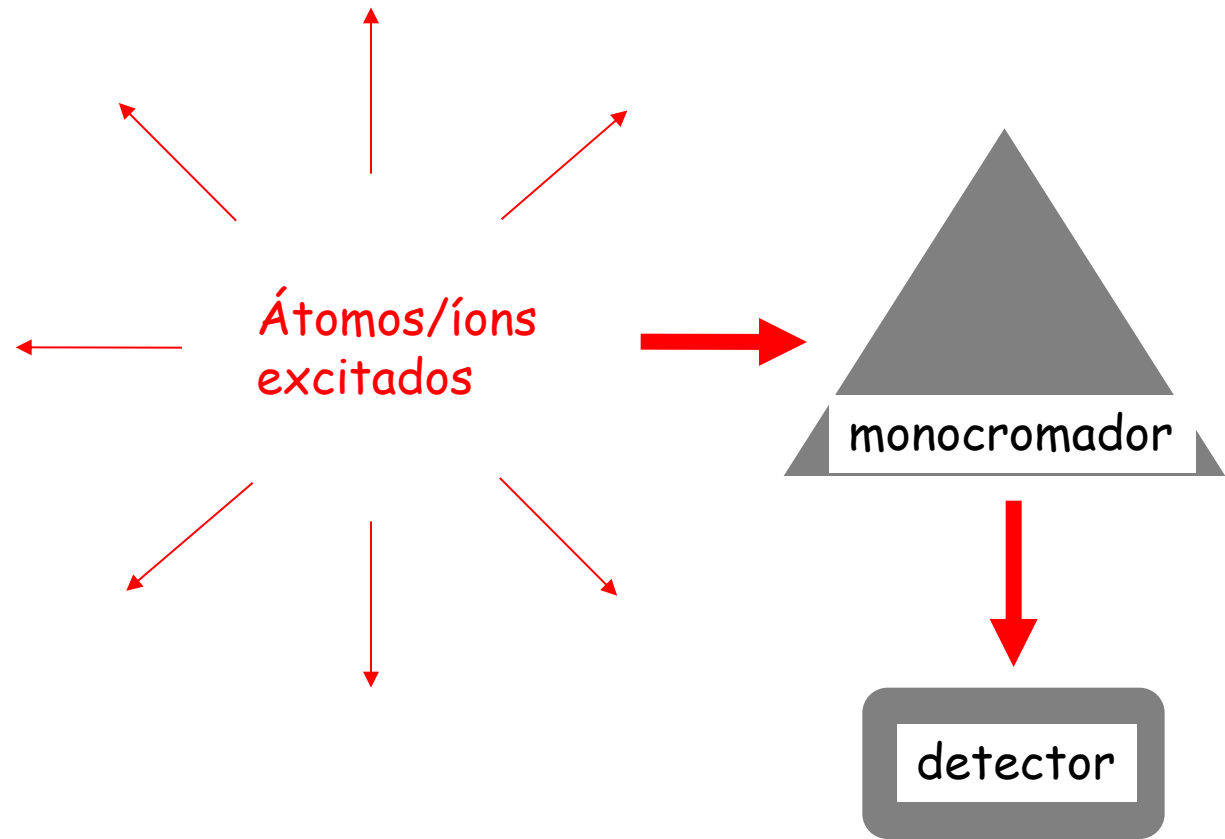
Técnica analítica que se baseia na medida da radiação eletromagnética emitida nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados.

- ▶ Principais fontes de Excitação:
 - ✓ chama (ar/propano, ar/acetileno, H_2 /ar etc.)
 - ✓ plasma (arco voltaico, induzido por campo magnético, por laser, por micro-ondas, etc.)
- ▶ Emissão atômica (Li, Na, K...): chama ar/propano
- ▶ Emissão atômica/iônica: plasma



gotículas ou partículas
sólidas < 5 μm

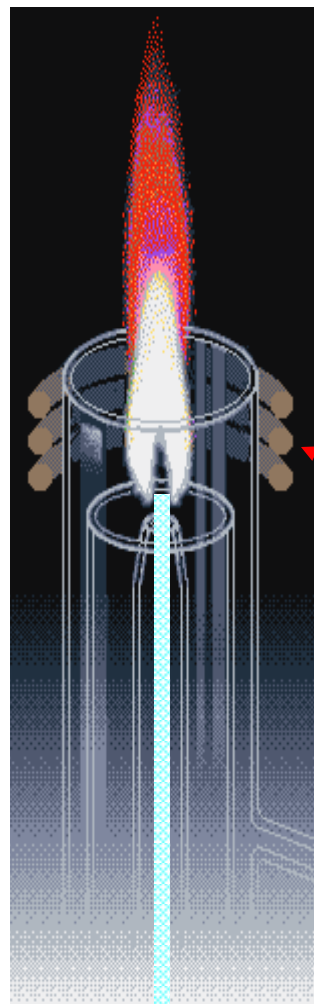
Amostra com
n analitos
(Cd, Pb, Cr, B...)



ICP OES

Espectrometria de emissão ótica
com plasma indutivamente acoplado

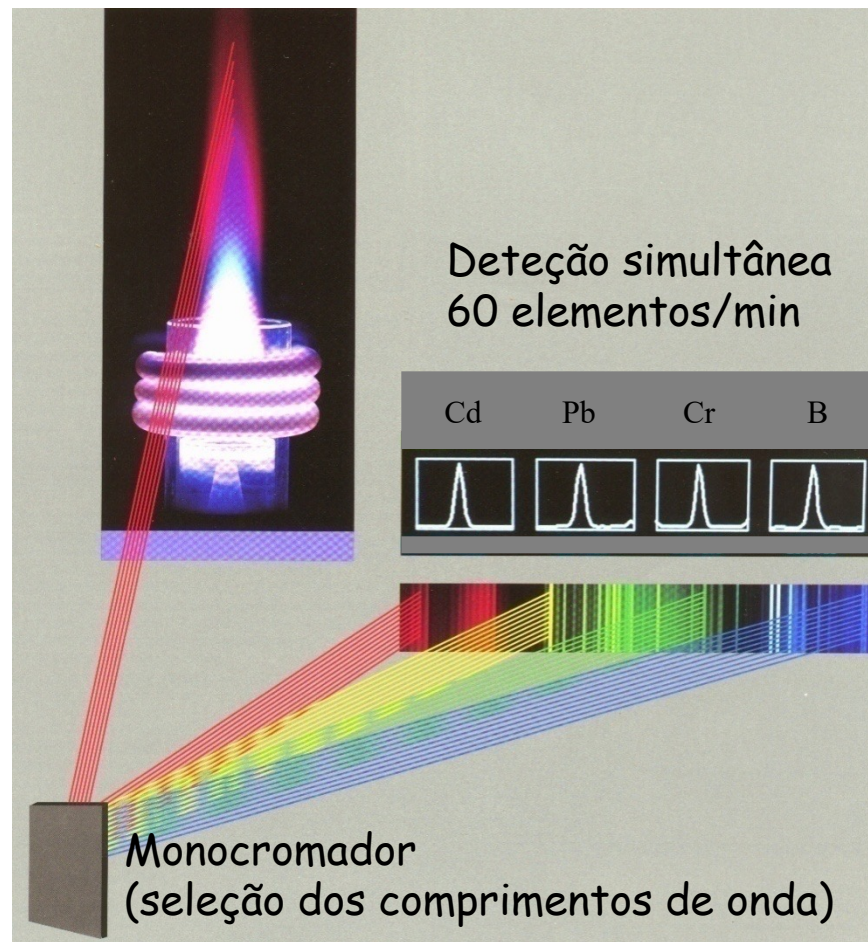
ICP OES



5000-10000 K

Bobina de RF
27-40 MHz

Amostra com
n analitos
(Cd, Pb, Cr, B...)



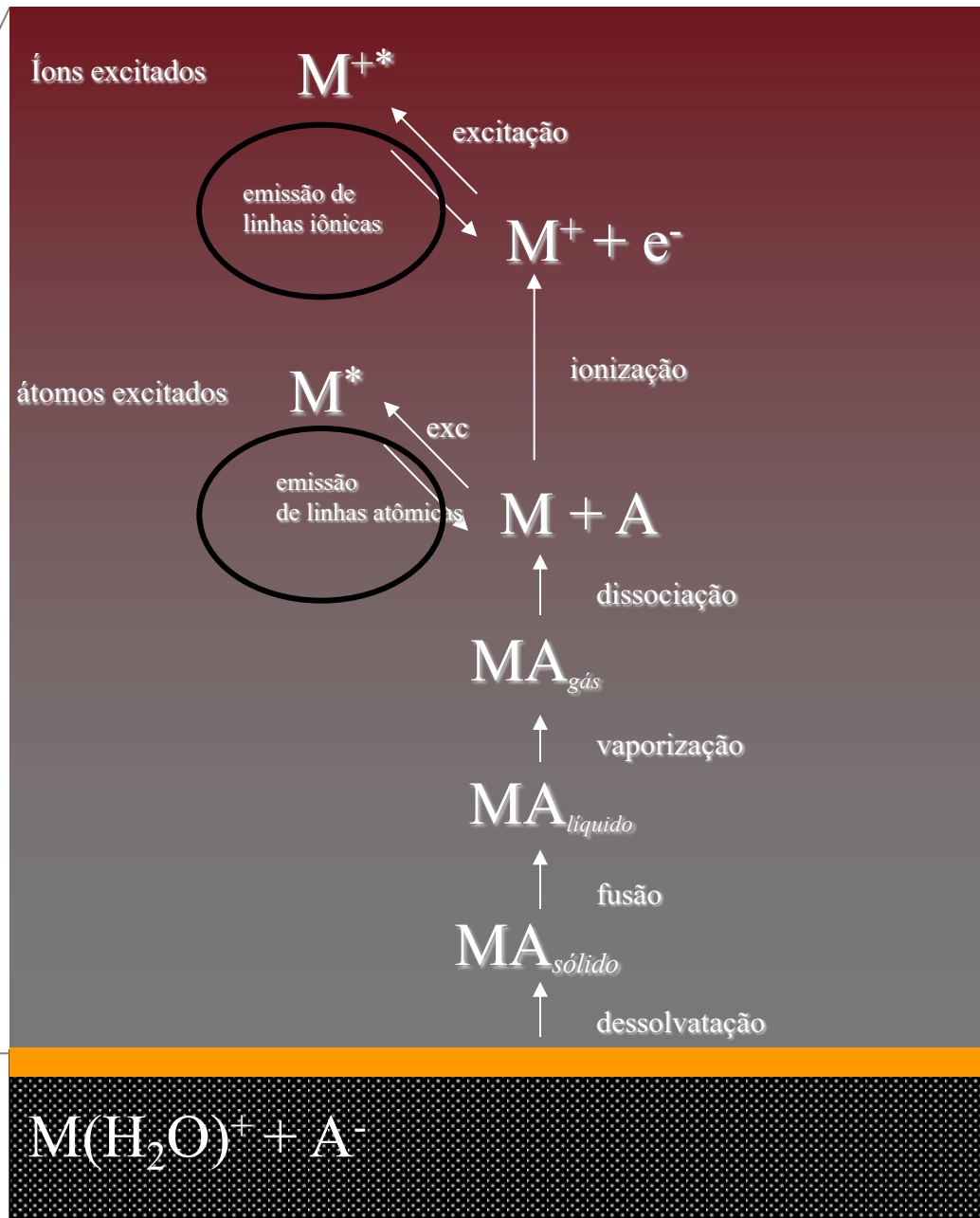
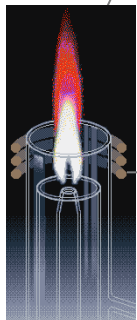
Detecção simultânea
60 elementos/min

Cd Pb Cr B



Monocromador
(seleção dos comprimentos de onda)

Processos no Plasma



O quê é o plasma?



➔ O plasma é um gás ionizado, de forma que suas propriedades dependam significativamente da ionização, o gás permanece macroscopicamente neutro.

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n e$$

X = gás monoatômico

X^{n+} = íon com n cargas

e = elétron

A. Montaser e D.W. Golightly, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, Cap. 1 (fontes de plasma)

S. J. Hill Ed., Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications, Cap. 2

Características e Propriedades do Plasma

➡ Características do plasma:

- ✓ Temperatura (8000 - 10000 K)
- ✓ Densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)

➡ Propriedades do gás do plasma:

- ✓ Pressão e volume (segue gás ideal)
- ✓ Viscosidade e condutividade térmica não segue gás ideal devido a presença de partículas carregadas

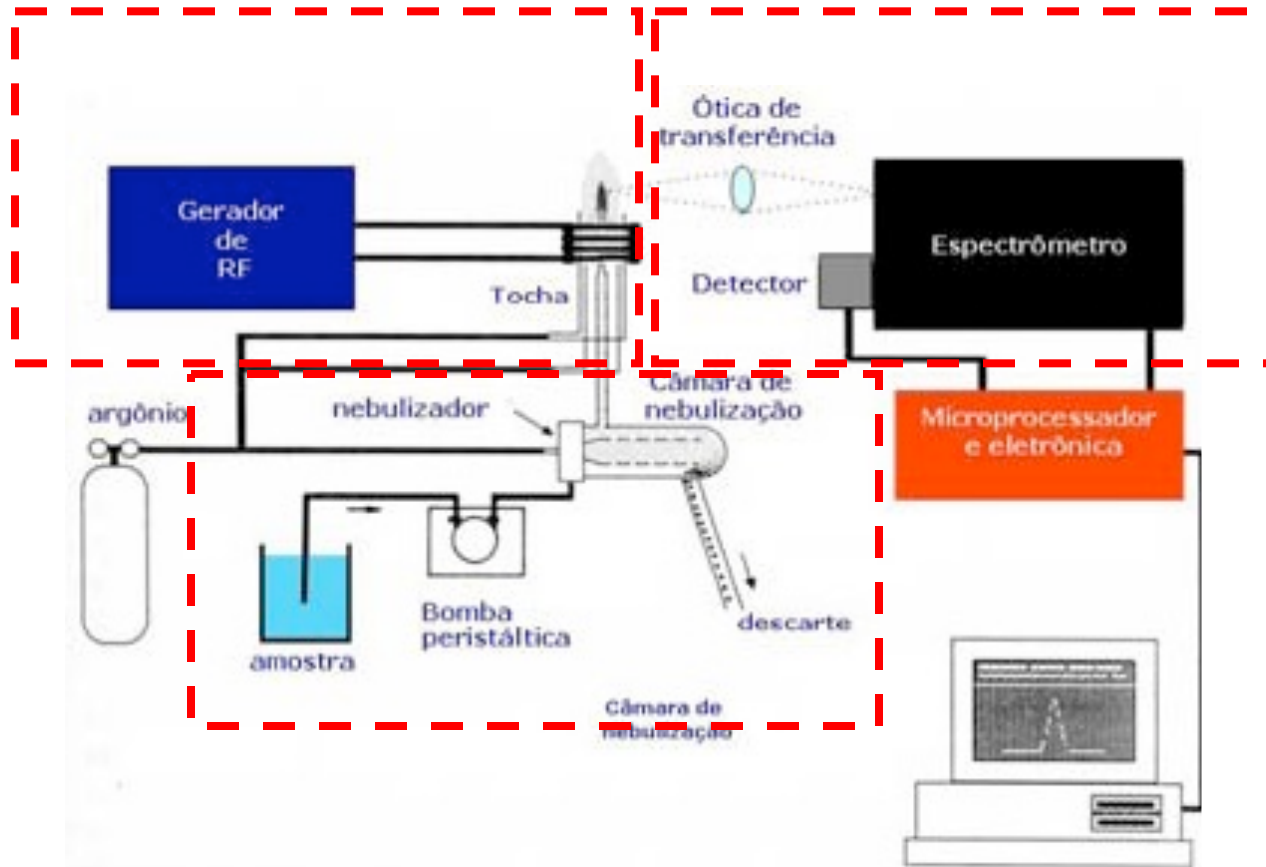
A. Montaser e D.W. Golightly, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, Cap. 1 (fontes de plasma)

S. J. Hill Ed., Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications, Cap. 2

Qual o papel do plasma?

- ➡ O plasma tem três funções principais:
 - ✓ Fonte para obtenção dos átomos livres do analito no estado fundamental
 - ✓ Ionização parcial dos átomos do analito
 - ✓ Excitação dos átomos e íons para estados mais energéticos

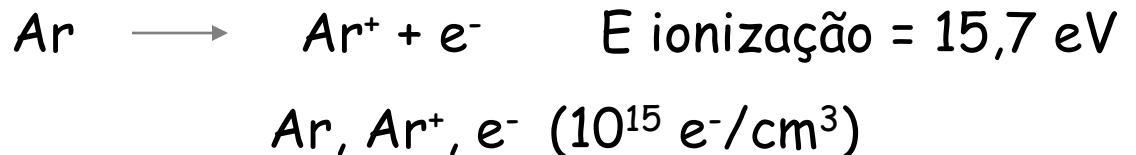
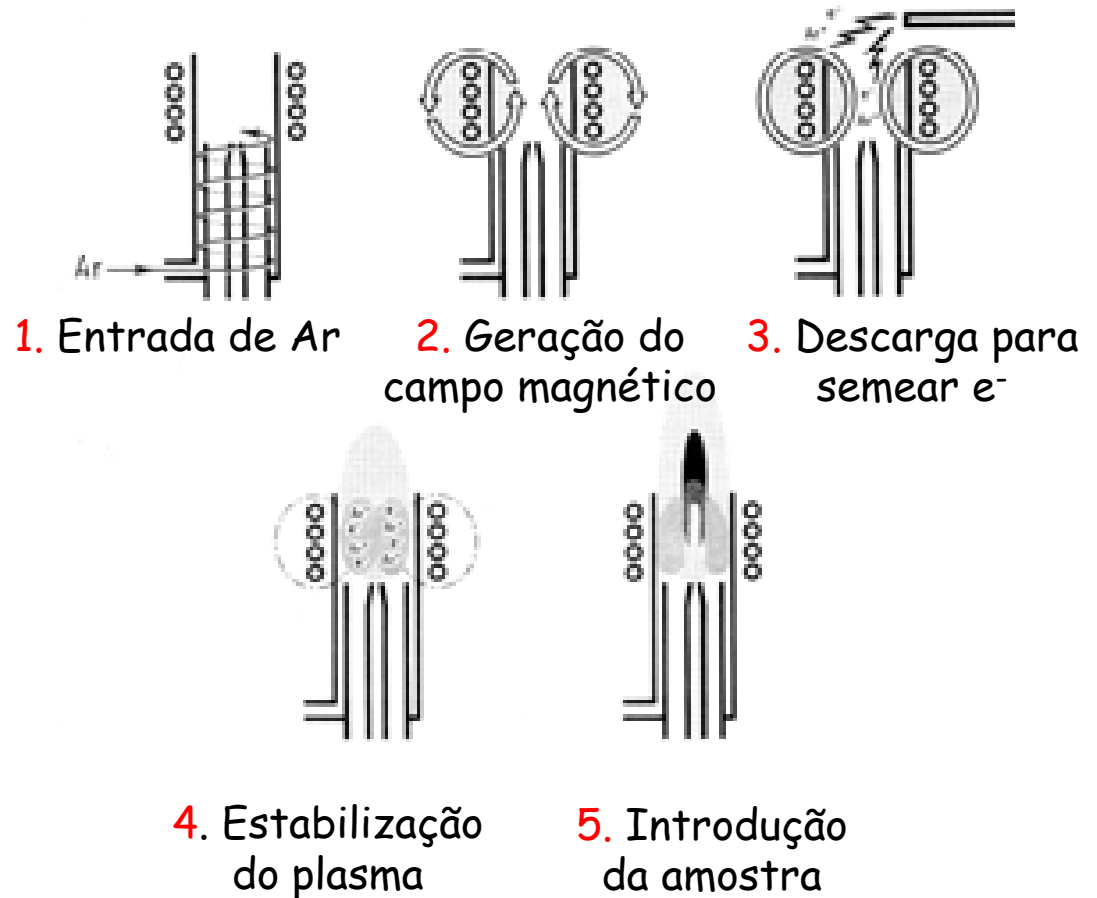
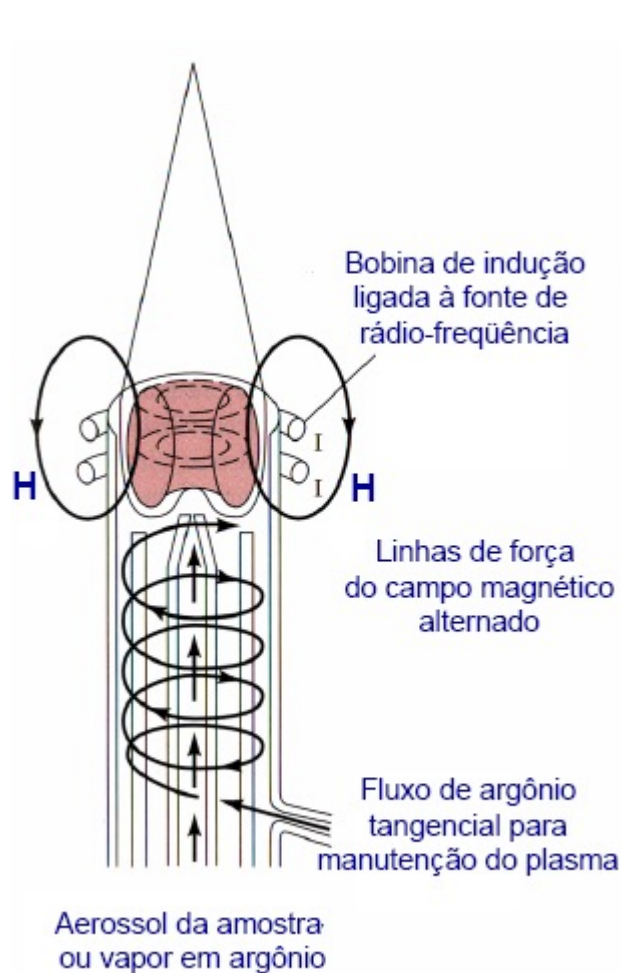
Principais compartimentos de um espectrômetro de emissão com plasma



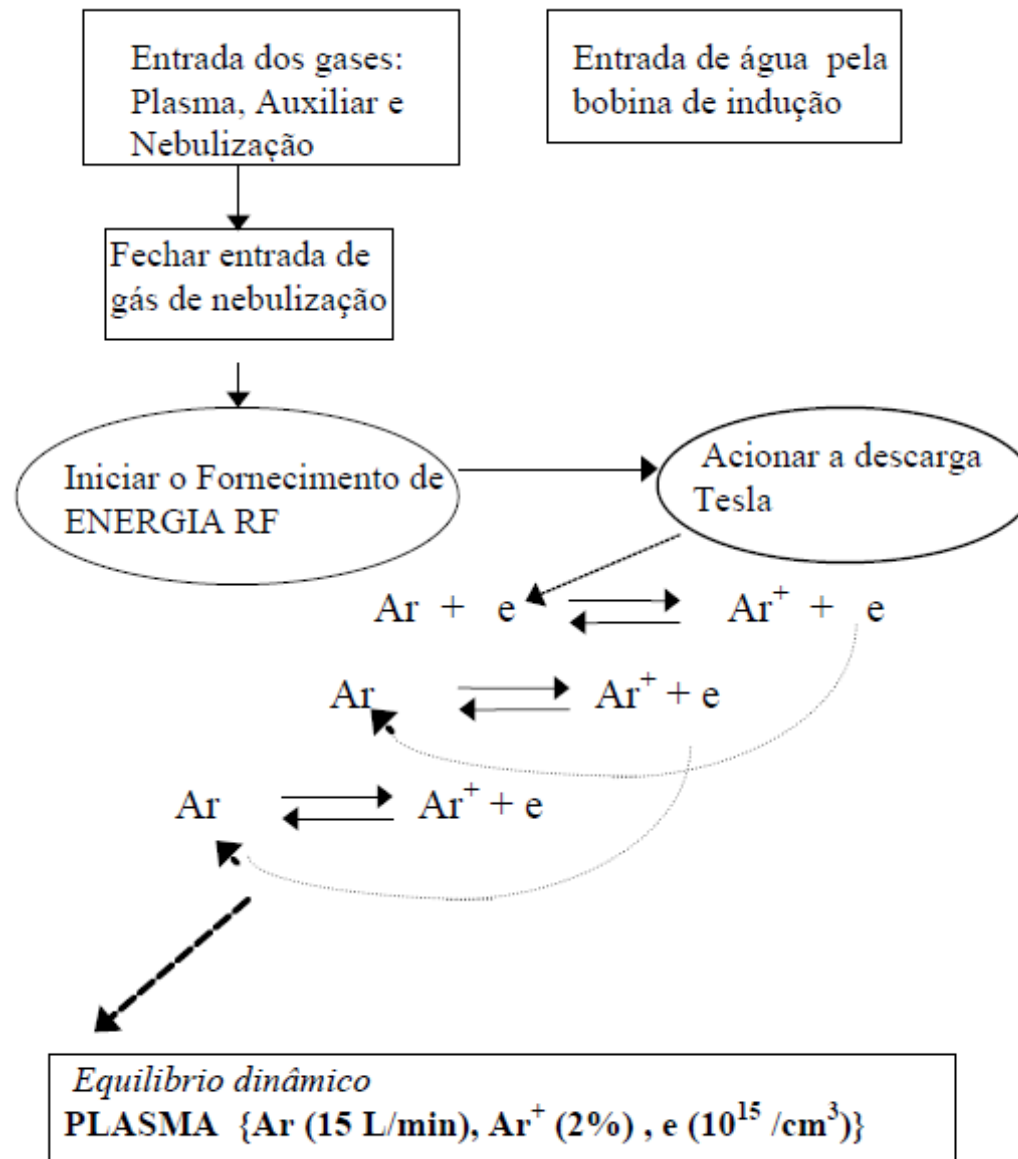
Gerador de Rádio-frequência

- ➡ É o dispositivo usado para geração e sustentação do plasma.
- ➡ Potencial aplicado para geração do campo: 600-2000 W
 - ✓ depende do analito e das dimensões da tocha
 - ✓ quanto maior W, maior os danos físicos para a tocha
 - ✓ intervalo ótimo de trabalho: 950 - 1400 W
- ➡ Altas potências são necessárias para amostras com maior concentração de compostos orgânicos.
- ➡ Frequência de operação: 27.12 MHz ou 40.68 MHz
($27,12 \times 10^6$ ciclos/s ou $40,68 \times 10^6$ ciclos/s)

Etapas de Formação do Plasma



Etapas de Formação do Plasma



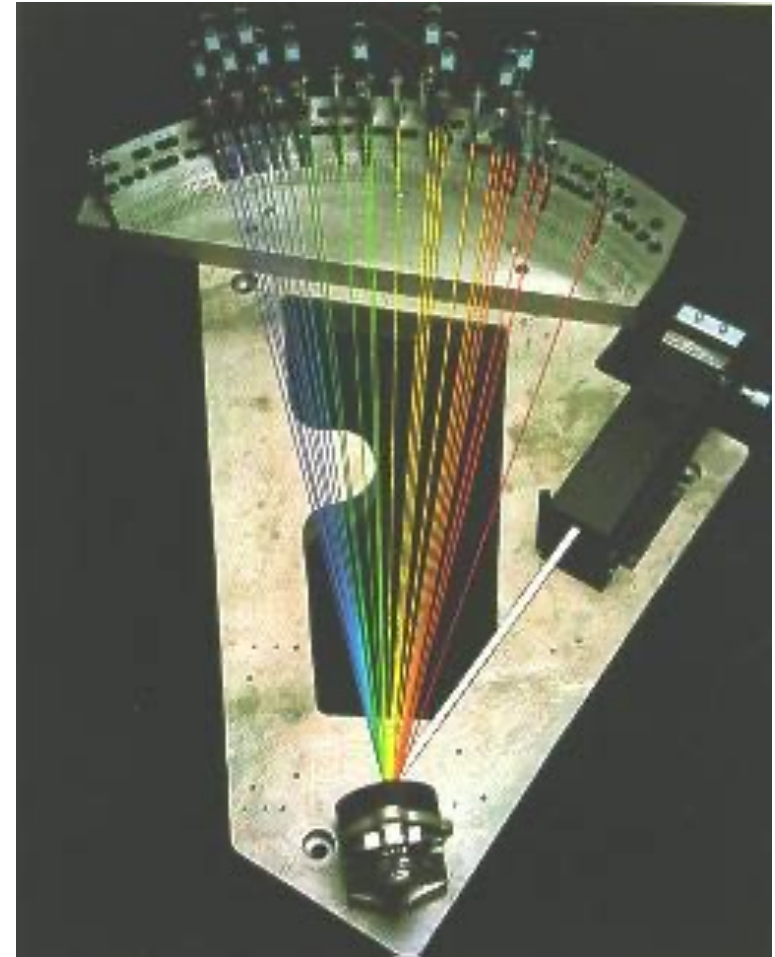
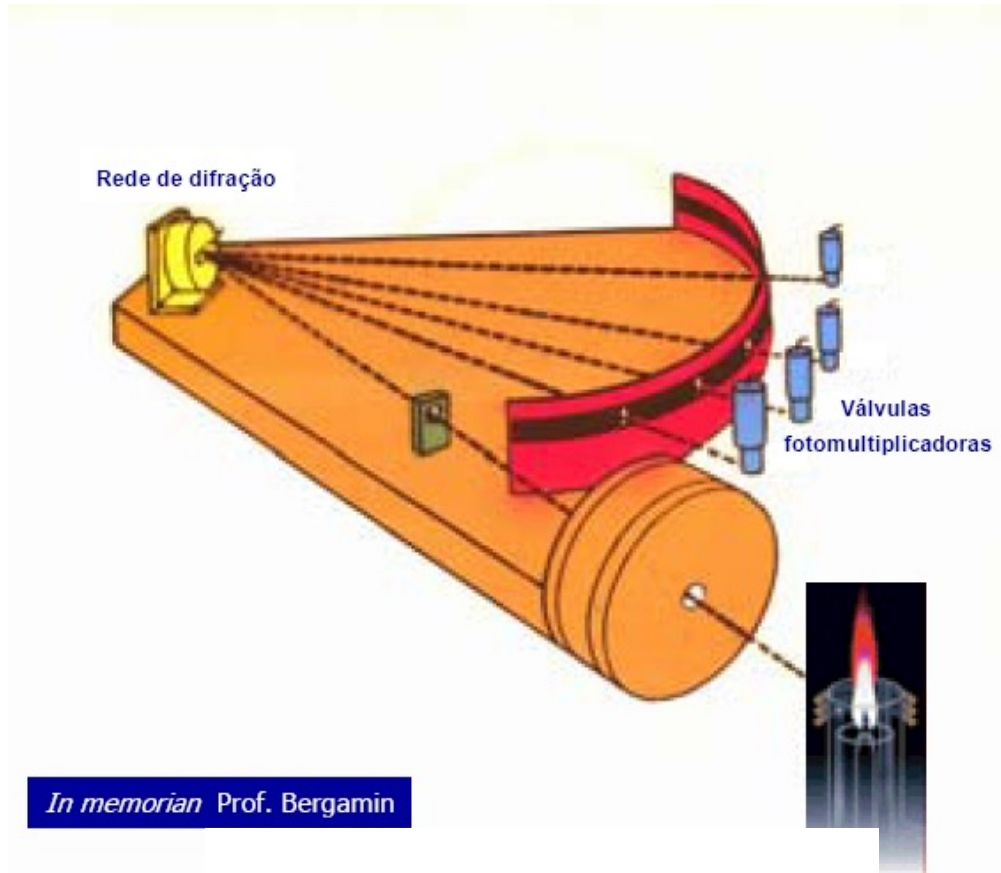
Quando o potencial de ionização do elemento for menor que 9 eV, M^+ é a forma predominante no plasma

Elemento	Primeira energia de ionização (eV)
K	4,34
Li	5,39
Ca	6,11
Cr	6,77
Mn	7,43
Cu	7,73
Be	9,32
Zn	9,39
F	17,4
I	10,4
Ar	15,8

Número de linhas espectrais de alguns elementos

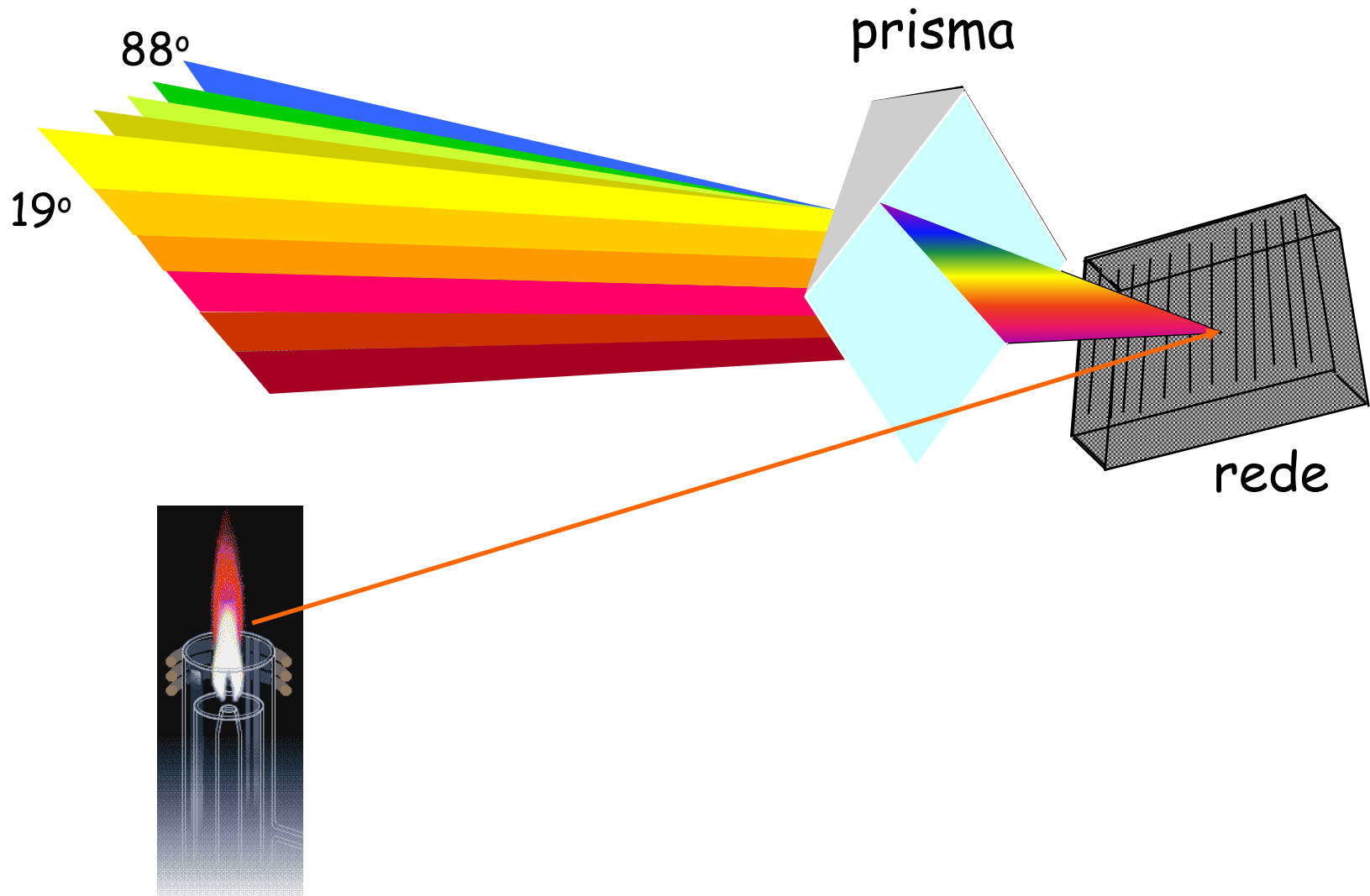
Elemento	Linhas de emissão
Li	30
Cs	645
Mg	173
Ca	662
Cr	2277
Fe	4757
Ce	5755

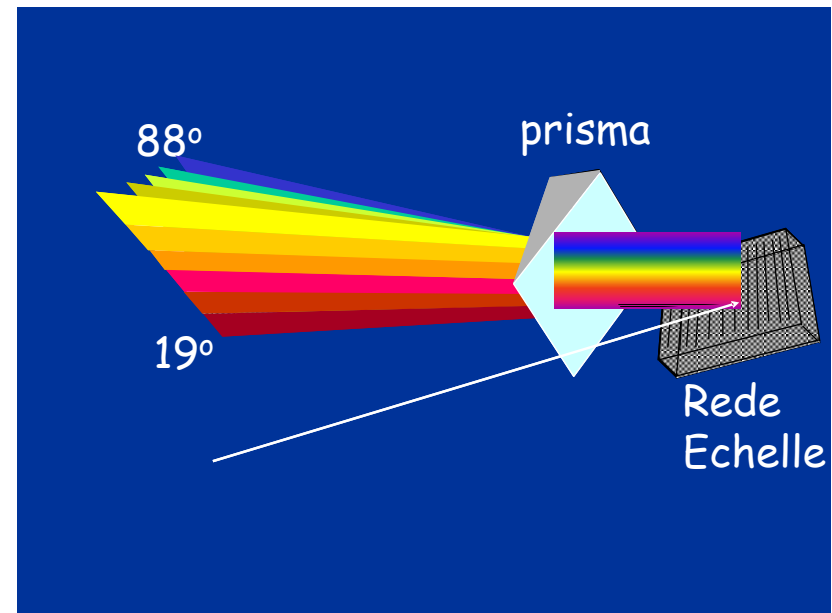
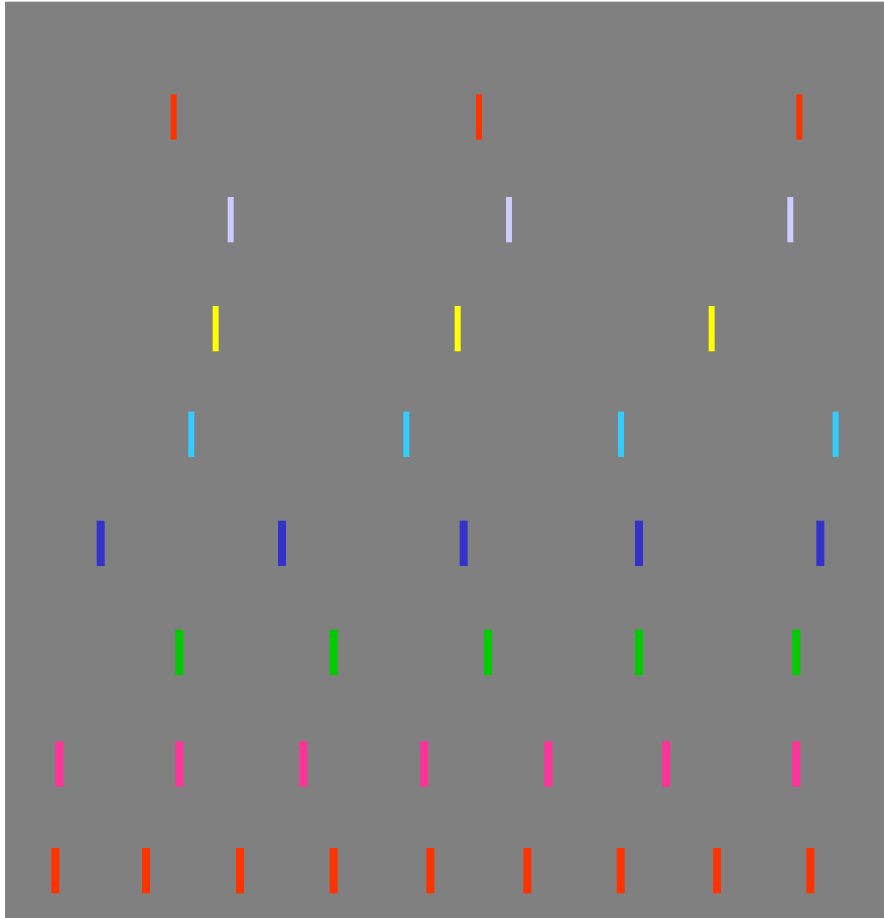
Esquema de Espectrômetro Simultâneo (multicanal - detecção simultânea)



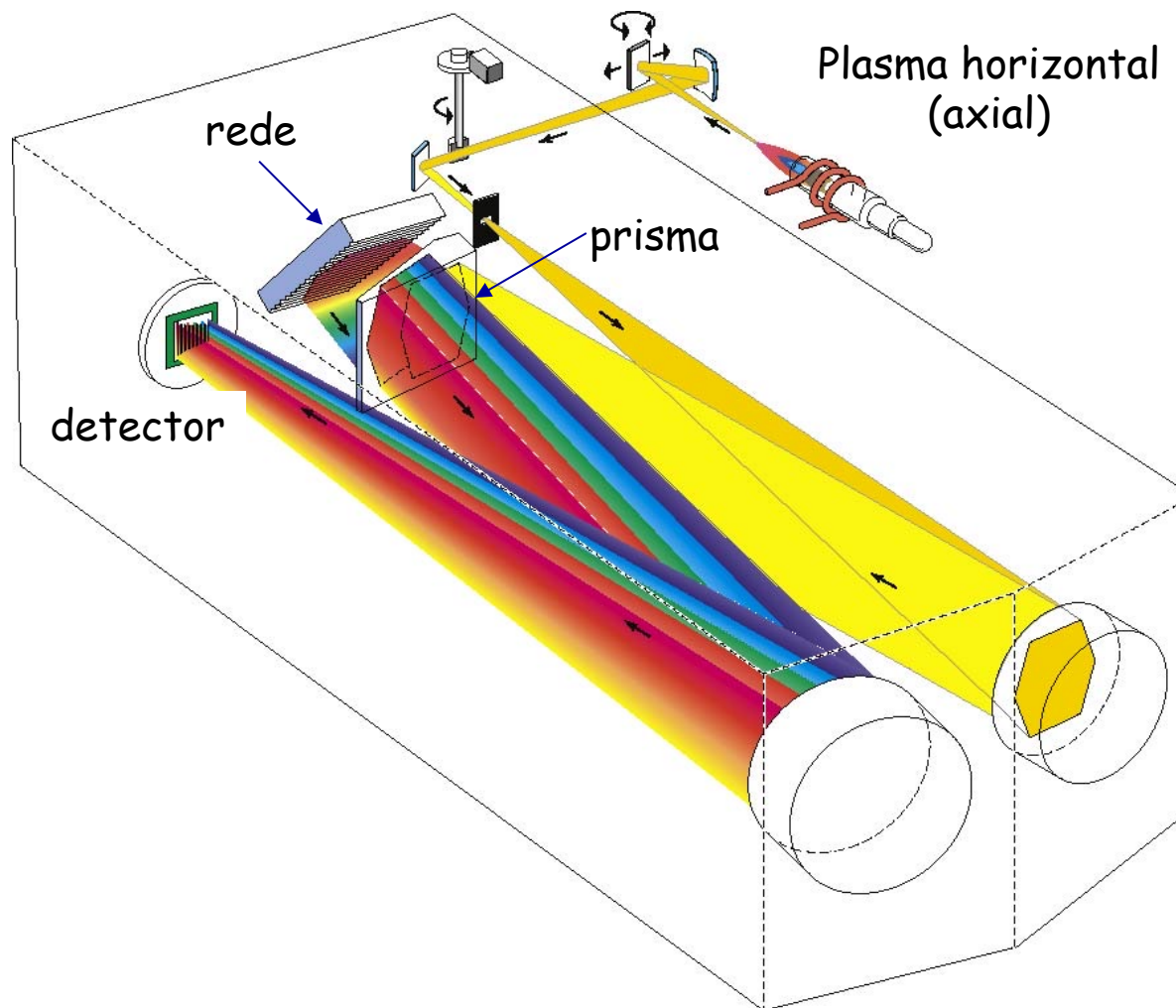
Plasma multicanal
(Policromador)

Espectrômetro Simultâneo (Ótica Echelle)



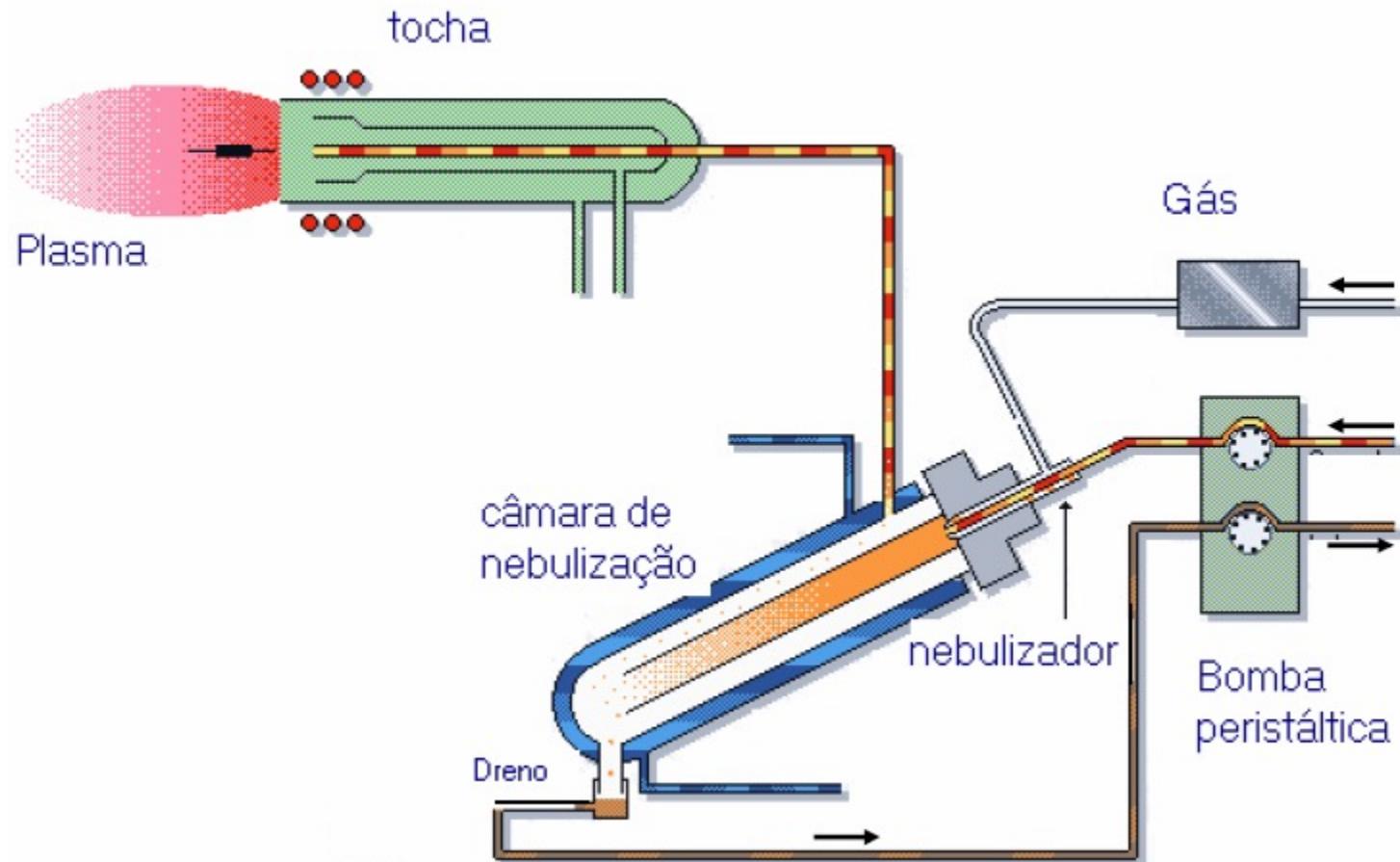


Montagem óptica de um espectrômetro de última geração (rede Echelle + prisma)

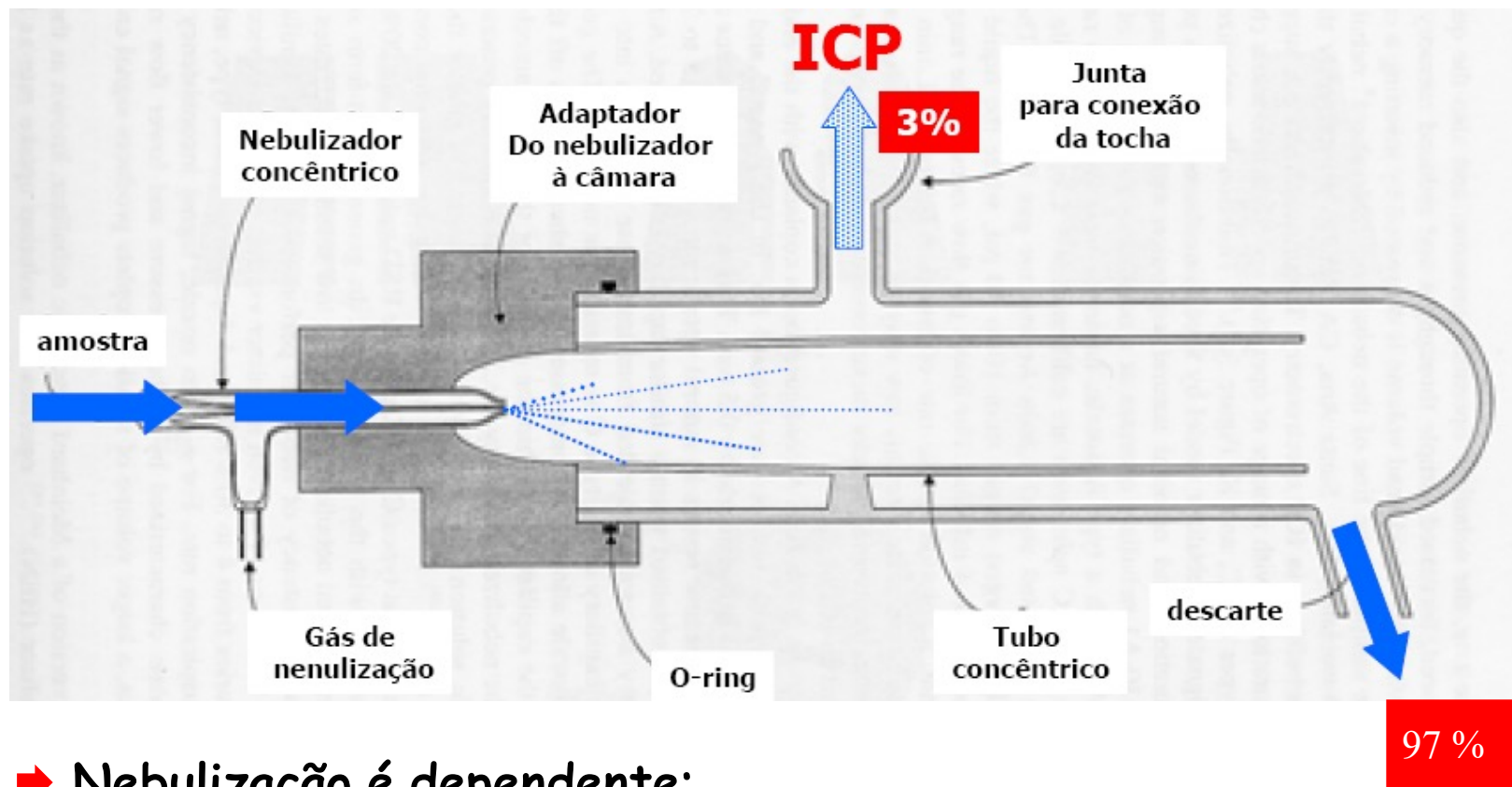


Conjunto nebulizador - câmara de nebulização - tocha

➔ Importância da bomba peristáltica



Nebulizador concêntrico e câmara de nebulização de duplo passo

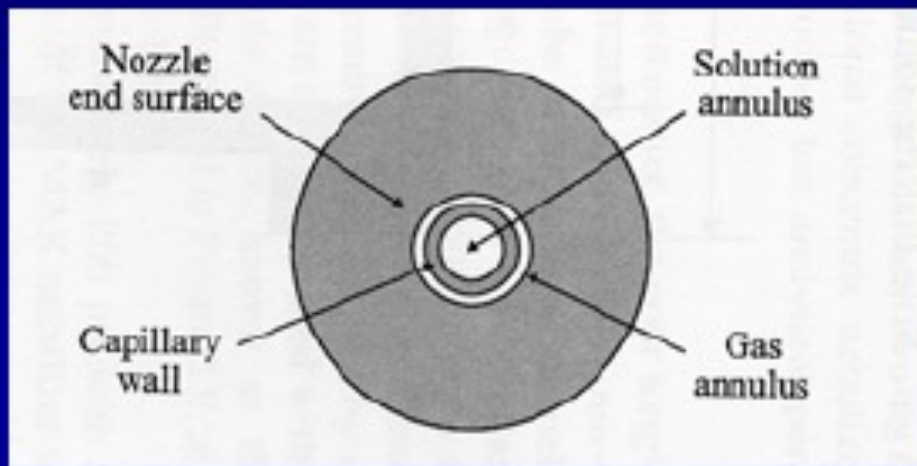


➔ Nebulização é dependente:

- * Viscosidade
- * Tensão superficial
- * Sólidos dissolvidos

(Distinção entre as soluções da amostra e calibração)!!!

Nebulizador Concêntrico - Taxa de aspiração (~0,5-3 mL/min)



Biodiesel

O biodiesel é obtido por meio de uma reação de transesterificação de óleos constituídos de triglicerídeos, tanto na forma original, quanto na forma hidrolisada (ácidos graxos).

O controle e qualidade, entre outros, envolve as determinações das concentrações de Na, K, Ca, Mg, P e S.

Associação Nacional de Petróleo, Biocombustível e Gás Natural (ANP) define como teores máximos desses elementos no biodiesel:

5,0 mg kg⁻¹ para Na + K

5,0 mg kg⁻¹ para Ca + Mg

10 mg kg⁻¹ para P

10 mg kg⁻¹ para S

Fontes de Na, K, Ca, Mg, P e S no BD

- ➔ Presença de catalisador residual que não foi removido no processo de purificação, podendo envolver formação de sabões (Na e K)
- ➔ Presença de materiais adsorventes, como silicatos de magnésio ou cálcio, óxidos de cálcio e sulfato de magnésio utilizados no processo de purificação
- ➔ Utilização de água dura (Ca e Mg) no processo de lavagem e purificação
- ➔ Uso de matéria prima animal (P e S)
- ➔ Em geral, todos podem estar presentes na matéria-prima.

Problemas provocados pela presença de Na, K, Ca, Mg, P e S no BD

Concentrações acima dos valores estabelecidos pela ANP:

- ➡ Formação de sabões insolúveis, originando a formação de depósitos no motor (Na e K)
- ➡ Envenenamento e perda da atividade dos catalisadores
- ➡ Formação de depósitos no sistema de injeção do combustível comprometendo a estequiometria de combustão
- ➡ Formação de cinzas abrasivas que pode contribuir para o desgaste do motor (P).
- ➡ O enxofre é um parâmetro que pode afetar o meio ambiente (em termos de emissões) e o motor

Como determinar Na, K, Ca, Mg, P e S no BD?

1. Digestão da amostra com mistura oxidante e altas temperaturas.
2. Análise direta sem digestão da amostra.

➡ Desafios da análise direta no ICP-OES:

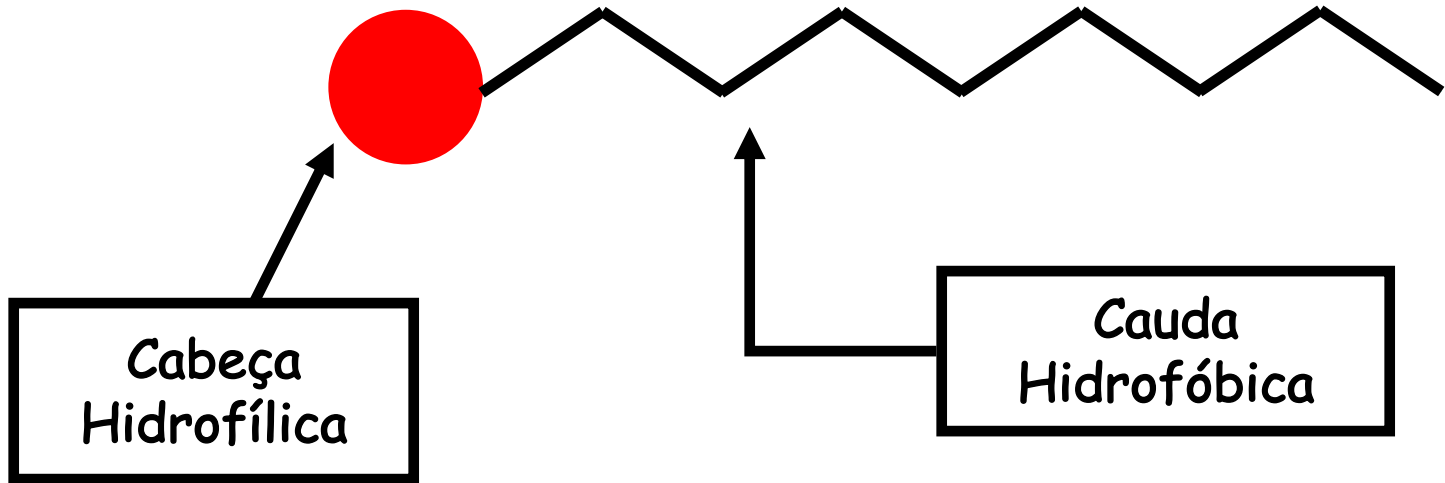
- * Preparo da amostra (Em água ou solvente orgânico?)
- * Viscosidade – problemas na introdução da amostra
- * Tensão superficial – problemas na introdução da amostra
- * Estabilidade do plasma devido alta concentração de orgânicos

➡ Análise direta o preparo da amostra:

- * Diluição em água
(Como preparar uma amostra orgânica por diluição em água?)
- * Método de preparo de amostra por emulsão

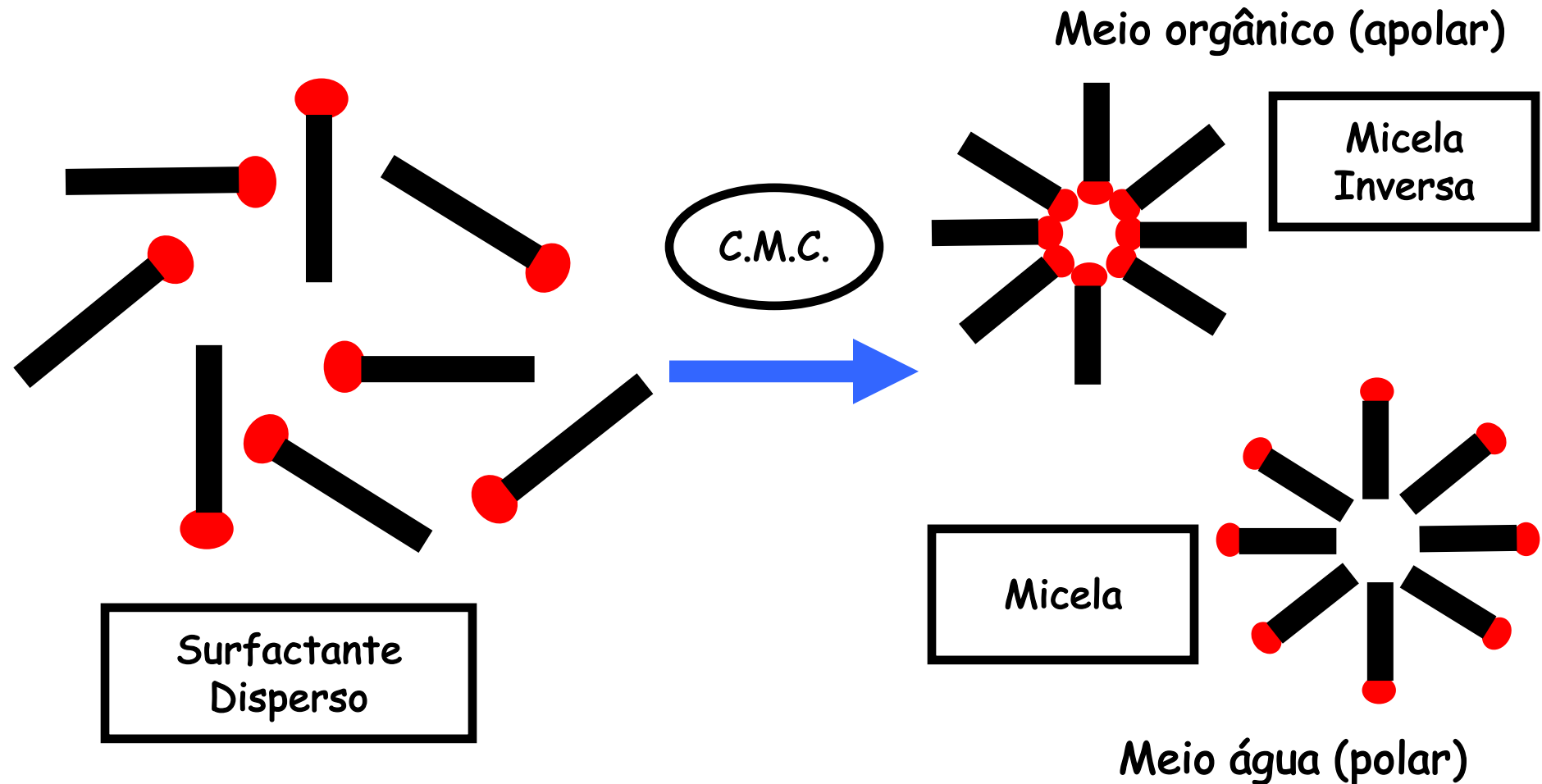
Como preparar amostra por emulsão?

Surfactante



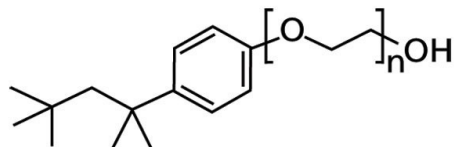
Reduz a tensão superficial do meio no qual é dissolvido e/ou a tensão interfacial com outras fases, sendo adsorvido no líquido, vapor ou em outras interfaces.

Como preparar amostra por emulsão?



C.M.C. = Concentração Micelar Crítica

Como preparar amostra por emulsão?



Surfactante: Triton X-100

Parte I:

- Preparar 10 mL de soluções multielementares de referência (1, 3, 6 e 10 mg L⁻¹ P e S) + (0,2; 0,6; 1,2 e 2 mg L⁻¹ Na) em meio de 10% v v⁻¹ de HNO₃ e 0,5% m v⁻¹ de Triton X-100. **(GRUPOS 1 e 2)**
- Preparar 10 mL de amostras de biodiesel (500 µL) em meio de 0,5% m v⁻¹ de Triton X-100 + 10% m v⁻¹ de HNO₃ **(GRUPOS 3 e 4)**
- Preparar 10 mL de amostras de biodiesel (500 µL) em meio de 0,5% m v⁻¹ de Triton X-100 + 10% m v⁻¹ de HNO₃ com adição de 6 mg L⁻¹ de P e S e 1,2 mg L⁻¹ de Na **(GRUPOS 5 e 6)**
- Preparar 10 mL de amostras de referência em meio de 0,5% m v⁻¹ de Triton X-100 + 10% m v⁻¹ de HNO₃. **(GRUPOS 7 e 8)**

Parte II:

- Demonstração sobre o funcionamento do ICP-OES, calibrações e análises.

Literatura recomendada

- ➡ D. A. Skoog et al., Princípios de Análise Instrumental, Bookman, 2009.
- ➡ L.H.J. Lajunen e P. Peramaki, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption Spectrometry and Emission, RSC, 2004.
- ➡ I.P. Lobo, S.L.C. Ferreira, R.S. Cruz, Biodiesel: Biodiesel: psrâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, v.32/6, pg. 1596-1608, 2009