

Comparação de metodologias empregando ET AAS e ETV-ICP-MS para análise de combustíveis.

Tatiana Dillenburg Saint'Pierre (PQ)^{1*}, Ricardo Q. Aucélio (PQ)², Vera Lúcia A. Frescura Bascuñan (PQ)¹, Adilson J. Curtius (PQ)¹

1 Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) 88090-400, Florianópolis, SC, Brasil. *tatiana@gmc.ufsc.br

2 Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: combustível, ET AAS, ETV-ICP-MS

Introdução

Amostras de combustíveis possuem concentrações elementares muito baixas, de forma geral, requerendo técnicas bastante sensíveis. A técnica de absorção atômica (AAS) com chama não fornece sensibilidade suficiente, que pode ser obtida com atomização eletrotérmica (ET AAS) em forno de grafite. Mesmo assim, a sensibilidade obtida nem sempre é suficiente para a determinação de alguns elementos e, por ser uma técnica monoelementar, torna a análise demorada. Já a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) possui capacidade multielementar e alta sensibilidade. Entretanto, a introdução direta de orgânicos por nebulização pneumática é evitada, pois a carga de orgânicos desestabiliza o plasma, podendo extingui-lo. O uso de um vaporizador eletrotérmico (ETV) para introdução de amostras no plasma mostrou ser uma alternativa interessante para viabilizar a determinação de elementos traço em combustíveis por ICP-MS.

Neste trabalho, são comparadas metodologias de determinação de elementos metálicos, como Cu, Fe e Pb, em álcool combustível e em gasolina por ET AAS e por ETV-ICP-MS. As amostras de álcool foram preparadas por simples acidificação, a fim de converter todos os analitos para a forma inorgânica, e as amostras de gasolina foram também acidificadas e preparadas na forma de emulsão com o uso de um surfactante (Triton X-100). As calibrações foram realizadas por simulação de matriz, usando etanol ou uma gasolina purificada, por adição do analito ou por diluição isotópica (ID). As metodologias foram comparadas em termos de velocidade analítica, precisão e sensibilidade.

Resultados e Discussão

Foram desenvolvidas metodologias para determinação de elementos metálicos ou semi-metálicos em álcool combustível por ET AAS e por ETV-ICP-MS. Empregando ET AAS, foi possível realizar a determinação por calibração externa com soluções aquosas, enquanto que por ETV-ICP-MS, a calibração foi realizada por simulação da matriz, preparando-se as soluções de calibração e branco

com etanol bidestilado. Os limites de detecção (LOD) obtidos com ET AAS foram da ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para a maioria dos analitos, enquanto que por ETV-ICP-MS foram menores, como por exemplo, para Pb, o LOD foi $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ por diluição isotópica.

Da mesma maneira, foram desenvolvidas metodologias de análise de gasolina empregando as duas técnicas. Neste caso, as amostras de gasolina foram preparadas na forma de emulsão óleo em água (o/w), com uma concentração de gasolina de 10 % v/v na emulsão. A calibração externa com soluções aquosas não forneceu bons resultados e a calibração foi realizada por simulação da matriz, usando uma gasolina que foi purificada em uma coluna de bauxita. Alternativamente, foram empregadas a calibração por adição e a calibração por diluição isotópica, com o objetivo de evitar a etapa de purificação da gasolina, que, além de ser mais demorada, apresenta risco de contaminação. Como as amostras de gasolina têm matrizes semelhantes, foi feita uma curva de calibração por adição com uma das amostras e analisadas todas as outras. Da mesma maneira, a calibração foi feita com uma única amostra por diluição isotópica para análise de todas as amostras. Dessa forma, o problema de longo tempo de análise, característico dessas técnicas de calibração foi minimizado. Os LODs obtidos para Pb na gasolina foram: por ET AAS $7 \mu\text{g L}^{-1}$ e por ETV-ICP-MS $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ por adição do analito e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por diluição isotópica.

Conclusões

O emprego de atomização/vaporização em forno de grafite mostrou ser uma alternativa adequada para a introdução de amostras de combustíveis em AAS e em ICP-MS, principalmente no caso de análise de gasolina. A capacidade de detecção da técnica de ETV-ICP-MS foi, de forma geral, melhor do que de ET AAS, principalmente para Pb, cujos LODs obtidos por ETV-ICP-MS foram uma ordem de magnitude menores do que os obtidos por ET AAS. Além disso, os LODs obtidos para álcool combustível foram menores do que para gasolina, devido à maior diluição promovida pela preparação das emulsões.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.