

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Na EM AMOSTRAS DE BIODIESEL POR ICP OES COM VISUALIZAÇÃO RADIAL E AXIAL

Aluno: Luiz Gustavo Leocádio

Orientador: Carmem Lúcia Porto da Silveira

1. Introdução

O biodiesel é um substituto natural para o diesel derivado do petróleo e sua definição, adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel é “um combustível obtido pela mistura, de diferentes proporções, de diesel e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais” (Pinto et. al. 2005). Trata-se de um combustível renovável, biodegradável e atóxico, produzido através da reação de transesterificação em presença de hidróxido básico (KOH ou NaOH) como um catalisador. Do ponto de vista analítico, o monitoramento de elementos metálicos em biodiesel é de extrema importância, pois, a presença de alguns metais, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$), pode afetar o desempenho de motores, diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel, causar problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e indicar possíveis contaminações por transporte ou estocagem (Souza et al. 2008). A determinação de Na e K é especialmente importante, pois hidróxidos alcalinos são usados no processo de transesterificação de óleos vegetais para biodiesel (Edlund et al. 2002).

O desenvolvimento de técnicas analíticas para a quantificação de elementos metálicos em biodiesel tem sido uma aplicação de interesses tanto econômicos quanto ambientais. Contudo, muitos problemas estão associados à análise deste tipo de amostra, devido à alta complexidade e natureza orgânica destas matrizes. A técnica da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) tem sido largamente utilizada para a análise de amostras orgânicas como óleos e combustíveis (Bettinelli et al, 1994, Botto et al, 1996, Liu et al, 1994, Souza et al, 2004, Aucélio et al, 2007, Duyck et al, 2007). Este método possui a vantagem de ser multielementar e apresentar limites de detecção de 5 a 10 vezes melhores para a configuração axial, e permite ainda, a determinação de elementos não metálicos como o

P (Silva et al. 2002). Um procedimento para a determinação de Ca, Cl, K, Mg, Na e P em biodiesel por ICP OES, dissolvendo as amostras e os padrões organometálicos em querosene, foi descrito por Edlund et al. em 2002. Eles observaram que a adição de oxigênio no gás de nebulização reduziu os problemas de fundo devido às emissões de carbono. As Normas Européias 14108 e 14109 (FAME 2003) recomendam a dissolução de amostras de biodiesel em xileno para a determinação de P por ICP OES. Todavia, esse método apresenta algumas desvantagens, como a redução da estabilidade dos analitos orgânicos em solução, a necessidade de padrões organometálicos para calibração e o uso de solventes orgânicos perigosos que requerem condições especiais de manuseio.

2. Objetivo

Este presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia analítica simples, rápida e precisa para determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em diferentes amostras de biodiesel, com visualização radial e axial por ICP OES.

3. Experimental

3.1 Instrumentação

Todas as diferentes amostras de biodiesel foram analisadas num espectrômetro de emissão ótica com visualização radial e axial (Optima 4300 DV-PerkinElmer, Norwalk, CT, EUA), equipado com um detector de estado sólido e um gerador de radiofrequência de 40 MHz (Figura I). Condições-padrão foram aplicadas para a operação do plasma, usando Argônio com uma pureza de 99,98 % (Linde Gás, Rio de Janeiro, Brasil). As linhas de emissão utilizadas em nm foram escolhidas considerando sua maior sensibilidade e a ausência de interferências: Ca II (317,933), Cu I (324,752), Fe II (259,939), Mg I (285,213), Mn II (257,610), Na I (589,592) e P I (213,617). Para o padrão interno (Y) foi escolhida a linha 371,029 nm. O sistema de introdução da amostra empregado consiste em um nebulizador pneumático concêntrico (Meinhard

TR-30-K3, 36 psi) acoplado a uma câmara ciclônica de vidro (Glass Expansion, West Melbourne Vic, AU).

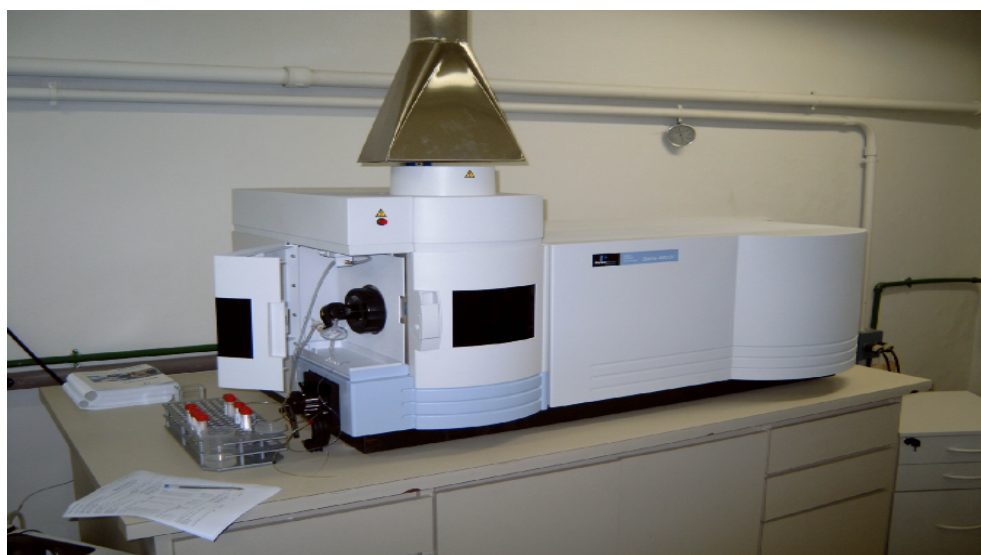


Figura I – ICP OES Optima 4300 DV-PerkinElmer

3.2 Parâmetros Instrumentais Otimizados

Tabela I – Parâmetros Instrumentais Otimizados

Parâmetro	Ajuste
Potência RF (W)	1500
Fluxo de Argônio no Plasma ($L\ min^{-1}$)	15
Fluxo de Argônio auxiliar ($L\ min^{-1}$)	1,0
Fluxo de Argônio carreador ($L\ min^{-1}$)	0,5
Taxa de aspiração ($mL\ min^{-1}$)	1,0
Tempo de Integração (s)	0,1

3.3 Amostras e Reagentes

Seis diferentes amostras de biodiesel (Algodão, Soja, Mamona, Sebo, Soja + Mamona e Palma) foram utilizadas neste trabalho. Todos os reagentes empregados são qualificados para fins analíticos. Para o preparo das soluções aquosas foi utilizada água deionizada obtida por um equipamento Milli-Q (Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico concentrado (Carlo Erba, Milão, Itália) foi ainda purificado num sistema de subdestilação. Triton X-100 foi obtido da Merck (Darmstadt, Alemanha). Para os testes de recuperação, foi utilizado um padrão organometálico multielementar (Conostan 21,

Conoco, Ponca City, OK, EUA) com concentração dos analitos de $900 \mu\text{g g}^{-1}$ e um padrão P organometálico (Conostan 21, Conoco, Ponca City, OK, EUA) com concentração de $5,000 \mu\text{g g}^{-1}$.

3.4 Preparação das Amostras

Emulsões óleo em água foram preparadas usando proporções de reagentes cuidadosamente otimizadas, de modo a garantir que as emulsões fossem homogêneas e estáveis. Uma alíquota de 1,00 g de biodiesel foi colocada num tubo de ensaio de 15,0 ml e misturada com 200 μl de ácido nítrico concentrado. Após agitação em vórtex por um minuto, 0,6 g de Triton X-100 foram adicionados, e a mistura foi novamente levada ao vórtex por dois minutos para homogeneização. Em seguida, 50 μl do padrão interno (Y) foram adicionados, juntamente com água Milli-Q até a massa final de 10,00 g. Com a finalidade de se validar a metodologia apresentada, realizou-se um teste de recuperação, fortificando as diferentes amostras de biodiesel com $1,00 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ dos analitos de interesse com padrão organometálico de referência.

3 Resultados e Discussões

Antes de chegar às condições ideais de preparo das emulsões, muitos testes foram feitos para que se pudesse alcançar um produto final com grande estabilidade e homogeneidade, assim como sua compatibilidade com o plasma. Estas propriedades mencionadas estão diretamente relacionadas com as magnitudes dos sinais analíticos e suas correlações com os padrões aquosos, que permitirão o uso do método simples de calibração externa. Surfactantes são utilizados em emulsões para estabilizar microgotas de óleo no meio aquoso (Souza et al. 2004). Existem dois tipos de surfactantes, iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não-iônicos. Os surfactantes iônicos introduzem uma grande quantidade de íons dentro da solução, o que pode afetar as condições operacionais do plasma. Já os não-iônicos, são mais apropriados para formar emulsões por serem menos afetados pelo PH e força iônica, além de contornarem problemas de toxicidade. Dentre os surfactantes não iônicos, o Triton X-100 possui um balanço hidrofílico-lipofílico numa margem apropriada para utilização em emulsões óleo em água (Souza et al. 2004) e pode ser facilmente encontrado na maioria dos laboratórios.

Um estudo sistemático para encontrar a melhor composição das emulsões foi necessário. A adição prévia de ácido nítrico concentrado nas amostras de biodiesel teve como objetivo dissolver as partículas em suspensão e converter as espécies organometálicas em inorgânicas. O volume de ácido nítrico foi limitado a 0,2 ml, de modo a não afetar as intensidades dos sinais de emissão dos analitos. A estabilidade obtida para as emulsões foi de 12 h utilizando 6 % de surfactante. Observou-se também que uma pequena redução na quantidade de surfactante para 5 %, diminuiu consideravelmente a estabilidade das emulsões. Concentrações de Triton X-100 abaixo de 4 % não foram suficientes para formar emulsões. Sendo assim, todas as emulsões foram preparadas usando um mínimo de surfactante 6 % e um máximo de amostra de óleo (10 %). Quando completamente homogeneizadas, as emulsões tiveram um aspecto leitoso (Figura II) e apresentaram boa estabilidade e compatibilidade com as condições do plasma e com o sistema de introdução da amostra. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas II e III.

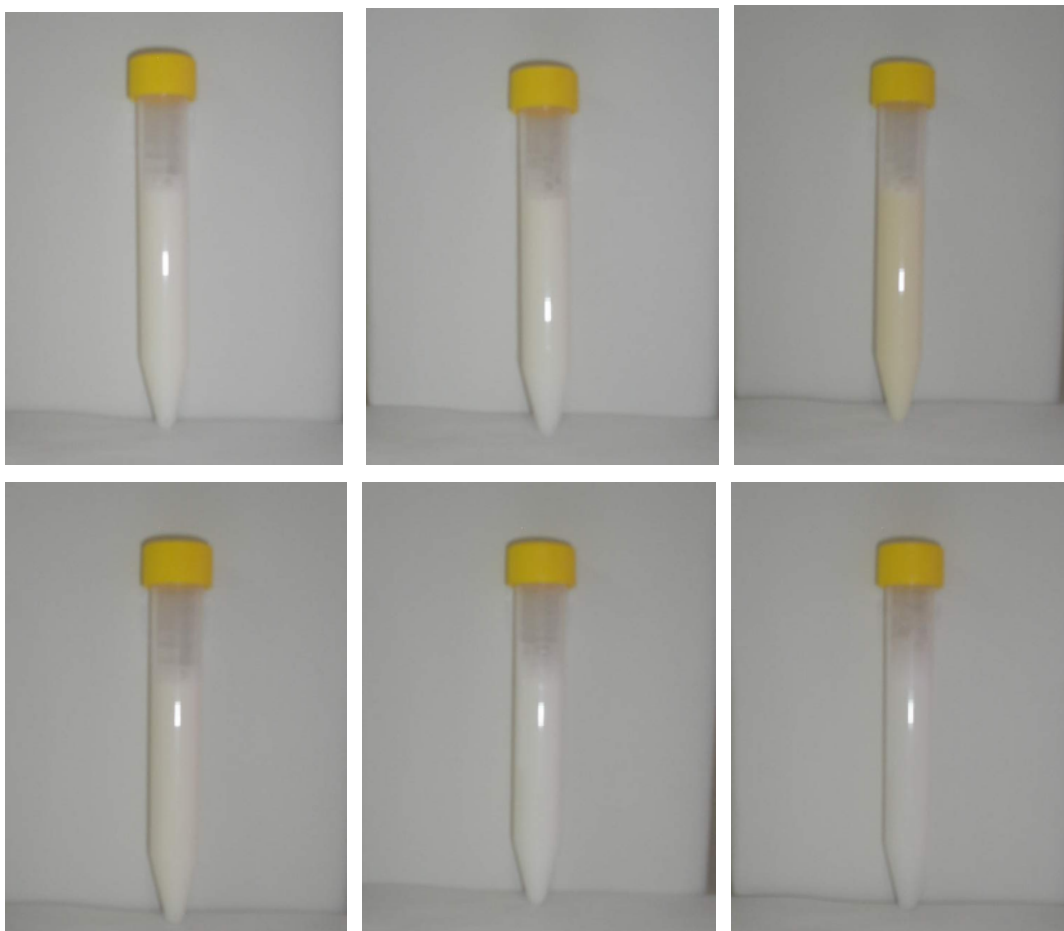


Figura II – Emulsões de Mamona, Algodão, Soja, Soja + Mamona, Girassol e Sebo, respectivamente, em Triton X-100.

Tabela II – Resultados (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em amostras de biodiesel usando visualização axial em ICP OES (n = 3). Testes de Recuperação para todas as amostras e Desvio Padrão Relativo (em parênteses) encontram-se em porcentagem.

Amostra	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P
Mamona	< 0,165	< 0,099	0,040	0,002	0,002	1,02	< 0,660
Mamona fortificado	1,08 ± 0,04 (4)	1,09 ± 0,04 (4)	1,09 ± 0,04 (4)	1,08 ± 0,02 (2)	1,07 ± 0,07 (6)	1,01 ± 0,08 (8)	1,09 ± 0,04 (4)
Algodão	< 0,165	< 0,099	0,04	< 0,007	< 0,016	0,15	< 0,66
Algodão fortificado	1,08 ± 0,05 (5)	1,07 ± 0,04 (4)	1,07 ± 0,08 (7)	1,02 ± 0,03 (3)	1,05 ± 0,04 (4)	1,06 ± 0,05 (5)	1,05 ± 0,05 (5)
Soja	0,19	< 0,099	0,04	0,07	< 0,016	0,14	< 0,66
Soja fortificado	1,09 ± 0,04 (4)	0,99 ± 0,03 (3)	1,02 ± 0,03 (3)	1,07 ± 0,06 (6)	1,00 ± 0,01 (1)	1,06 ± 0,07 (7)	1,09 ± 0,04 (4)
Soja + Mamona	< 0,165	< 0,099	0,18	0,007	< 0,016	0,15	< 0,66
Soja+Mamona fortificado	1,08 ± 0,04 (4)	1,09 ± 0,03 (3)	1,05 ± 0,06 (6)	1,09 ± 0,02 (2)	1,07 ± 0,07 (6)	1,08 ± 0,05 (5)	1,08 ± 0,04 (4)
Girassol	<0,165	< 0,099	0,09	< 0,007	< 0,016	0,20	< 0,66
Girassol fortificado	1,07 ± 0. 0,04 (4)	1,03 ± 0,04 (4)	1,02 ± 0,06 (6)	1,07 ± 0,06 (6)	1,00 ± 0,04 (4)	1,00 ± 0,05 (5)	1,07 ± 0,06(6)
Sebo	< 0,165	< 0,099	0,04	< 0,007	< 0,016	0,96	< 0,66
Sebo fortificado	1,08 ± 0,03 (3)	1,07 ± 0,02 (2)	1,00 ± 0,07 (7)	1,04 ± 0,04 (4)	1,08 ± 0,01 (1)	1,05 ± 0,06 (6)	0,96 ± 0,04 (4)
LOQ	0,165	0,099	0,033	0,007	0,016	0,132	0,660
Faixa de Recuperação (%)	95-107	91-100	98 -105	91-98	99-107	96-109	91-109

Tabela III – Resultados (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em amostras de biodiesel usando visualização radial em ICP OES (n = 3). Testes de Recuperação para todas as amostras e Desvio Padrão Relativo (em parênteses) encontram-se em porcentagem.

Amostra	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P
Mamona	< 0,188	0,020	< 0,330	< 0,099	< 0,007	0,2	< 1,58
Mamona fortificado	1,09 ± 0,02 (2)	1,06 ± 0,04 (4)	1,01 ± 0,06 (6)	1,04 ± 0,07 (7)	1,08 ± 0,05 (5)	1,00 ± 0,04 (4)	1,02 ± 0,03 (3)
Algodão	< 0,188	< 0,013	< 0,33	< 0,099	< 0,007	< 0,53	< 1,58
Algodão fortificado	1,08 ± 0,09 (8)	1,03 ± 0,04 (4)	1,07 ± 0,04 (4)	1,09 ± 0,03 (3)	1,06 ± 0,04 (4)	1,08 ± 0,05 (5)	1,09 ± 0,08 (7)
Soja	0,19	< 0,013	< 0,33	< 0,099	< 0,007	< 0,53	< 1,58
Soja fortificado	1,09 ± 0,05 (4)	0,99 ± 0,02 (2)	1,02 ± 0,03 (3)	0,98 ± 0,03 (3)	1,01 ± 0,02 (2)	0,99 ± 0,07 (7)	1,05 ± 0,02 (2)
Soja + Mamona	< 0,188	< 0,013	< 0,33	< 0,099	< 0,007	< 0,53	< 1,58
Soja+Mamona fortificado	1,09 ± 0,06 (5)	1,05 ± 0,07 (7)	1,05 ± 0,04 (4)	1,09 ± 0,03 (3)	1,08 ± 0,03 (3)	1,05 ± 0,01 (1)	1,09 ± 0,08 (7)
Girassol	< 0,188	< 0,013	< 0,33	< 0,099	< 0,007	< 0,53	< 1,58
Girassol fortificado	1,09 ± 0,05 (5)	1,09 ± 0,09 (8)	1,02 ± 0,05 (5)	1,05 ± 0,04 (4)	1,01 ± 0,03 (3)	1,00 ± 0,07 (7)	1,03 ± 0,02 (2)
Sebo	< 0,188	< 0,013	< 0,33	< 0,099	< 0,007	0,97	< 1,58
Sebo fortificado	1,00 ± 0,03 (3)	1,07 ± 0,01 (1)	1,00 ± 0,03 (3)	1,03 ± 0,02 (2)	1,09 ± 0,01 (1)	1,04 ± 0,07 (7)	1,03 ± 0,08 (7)
LOQ	0,188	0,013	0,330	0,099	0,007	0,530	1,58
Faixa Recuperação (%)	99-107	91-100	90 -99	91-97	99-106	99-109	91-107

4 Conclusões

A metodologia apresentada se mostrou adequada e eficiente para determinação de quantidades-traço de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em diferentes amostras de biodiesel. Ótimas recuperações foram obtidas (90 – 109 %) o que indica a exatidão da metodologia proposta. Além disso, o método se mostrou bastante eficiente e preciso, com um desvio padrão entre 1 e 8 %.

Referências

Aucélio, R.Q., Souza, R.M., Campos, R.C., Miekeley, N., Silveira, C.L.P. 2007. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta (B)*, 62(9): 952-961

BS EN 14108. 2003. Fat and oil derivatives, Fatty acid methyl esters (FAME).

BS EN 14109. 2003. Fat and oil derivatives, Fatty acid methyl esters (FAME).

Bettinelli, M., Tittarelli, P. 1994. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. *J. Anal. At. Spectrom.* 9: 805 – 812.

Botto, R. I., Zhu, J. J. 1996. Universal calibration for analysis of organic solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 11: 675 - 681.

Duyck, C., Miekeley, N., Campos, R.C., Silveira, C.L.P., Aucélio, R.Q., Grinberg, P., Brandão, P.G. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometric methods. *Spectrochimica Acta (B)*, 62(9): 939-951.

Edlund, M., Visser, H., and Heitland, P. 2002. Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17: 232–235.

Liu, X. R., Horlick, G. 1994. Direct analysis of materials using direct sample insertion devices and mixed gas inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 9: 833 – 840.

Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., Pereira, P.A.P., and Andrade, J.B. 2005. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16: 1313–1330.

Silva, F. V., Trevizan, L. C., Silva, C. S., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A. 2002. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. *Spectrochim. Acta B.* 57: 1905 -1913.

Souza, R.M., Leocádio, L. G., Silveira, C.L.P. 2008. ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Anal. Letters*, 41: 1614-1621.

Souza, R.M., Silveira, C.L.P., and Aucélio, R.Q. 2004. Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP-OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards. *Anal. Sci.*, 20: 1–6.