

OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE BIODIESEL, NA FORMA DE EMULSÃO, POR ICP-MS.

Aluno: Ana Carolina Guimarães Costa
Orientador: Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Introdução

O monitoramento e controle da presença de elementos metálicos em biodiesel tem sido uma aplicação analítica de interesse. Dentre os vários processos usados para a produção de biodiesel, são destacados a esterificação e, principalmente, a transesterificação de óleos e gorduras em presença de um catalisador alcalino, como NaOH ou KOH, para sua produção em larga escala. O catalisador deve ser totalmente retirado do produto final, por ser prejudicial aos motores [1]. A presença de Na e K no biodiesel, bem como de outros elementos comumente encontrados como contaminantes nos catalisadores, como outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos, indica que o catalisador pode não ter sido eficientemente eliminado na etapa de lavagem do combustível. Por esse motivo, a determinação das concentrações de Na, K, Ca e Mg no biodiesel é extremamente importante. Além disso, a presença de elementos metálicos, como Cu, Fe e Mn, no biodiesel pode indicar contaminações decorrentes do desgaste dos equipamentos utilizados na produção, transporte e armazenamento do combustível ou mesmo da matéria prima. Esses elementos devem ser monitorados, pois sua presença no combustível é associada à formação de depósitos, aumento no desgaste e perda do desempenho do próprio combustível e/ou do motor que o utiliza [2,3].

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica multielementar com alta sensibilidade, que consiste na produção de íons dos analitos em um plasma e posterior separação dos mesmos, pelas suas razões massa/carga, em um espectrômetro de massa. É uma técnica relativamente nova, que tem sido empregada para a análise de diversos tipos de amostras e, mais recentemente, para a análise de combustíveis.

Objetivos

O objetivo desta parte do trabalho é dar continuidade ao projeto que tem sido realizado desde 2008, visando o desenvolvimento de metodologias analíticas exatas, simples e rápidas para a determinação simultânea de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Na em amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes matérias-primas, quais sejam, óleo de algodão, óleo de andiroba, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de soja e sebo. Nesta etapa, foi empregada a técnica de ICP-MS para o desenvolvimento de um método de determinação multielementar de biodiesel. Para tanto, as amostras foram preparadas na forma de emulsão, partindo-se da composição empregada nas análises anteriores, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e otimizando-se para a introdução em ICP-MS. As metodologias desenvolvidas serão comparadas entre si através da sensibilidade, exatidão e precisão dos resultados e velocidade analítica obtidas.

Metodologia

A introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica para análise por ICP-MS é um dos pontos críticos do método, pois compostos orgânicos requerem muita energia para serem decompostos, provocando instabilidade e até mesmo a extinção do plasma. Assim, o preparo das amostras foi novamente otimizado, para se verificar a viabilidade de empregar a mesma composição das emulsões que foram utilizadas nas análises por ICP OES. Além disso, o desenvolvimento de metodologia utilizando a técnica de ICP-MS consiste na otimização dos parâmetros operacionais, estudo e correção das interferências espectrais e não-espectrais, otimização do método de calibração e do uso de padrão-interno. O instrumento foi otimizado a cada dia de trabalho (*Daily Performance*) para máxima sensibilidade de íons M^+ , e mínimos sinais para íons de dupla carga (M^{2+}) e óxidos (MO^+), usando sistema de introdução de amostras consistindo de nebulizador Meinhard e câmara ciclônica. Foi utilizado Rh como padrão interno para normalização dos resultados.

O procedimento consistiu em preparar emulsões de amostras de biodiesel, pesando 2,00 g de biodiesel diretamente em tubos de polietileno de alta densidade, adicionando 0,15 mL de ácido nítrico sub-destilado concentrado e 0,6 mL de Triton X-100 e diluindo até 10,00 g com água deionizada. As amostras foram agitadas no Vórtex por um minuto após cada adição. As emulsões foram enriquecidas com 0,200 g do padrão organometálico Conostan S-21 e usadas para validar o método empregado. A partir destes resultados, uma série de diluições da emulsão (2, 5 ou 10 vezes) foram testadas.

Os resultados mais satisfatórios foram aqueles obtidos com a diluição da emulsão em 2 vezes. Embora tenham sido obtidas boas recuperações com todas as diluições, a menor diluição foi aquela que proporcionou maior sensibilidade, sem formação de depósitos de carbono na interface do equipamento.

Conclusões

Os resultados obtidos até esta etapa mostram a viabilidade da técnica de ICP-MS para análise de biodiesel preparado na forma de emulsão. A posterior otimização dos métodos de calibração permitirá a comparação dos resultados obtidos por ICP-MS com os resultados obtidos por ICP OES, bem como a comparação das duas metodologias desenvolvidas.

Referências

- 1 – WOODS, G. D. e FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** 2007, 389, 753.
- 2 – SOUZA, R. M., LEOCÁDIO, L. G., SILVEIRA, C. L. P. 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. **Analytical Letters**, 2008, 41, 1614.
- 3 – <http://www.pb.utfpr.edu.br/eventocientifico/revista/artigos/0603011.pdf>