

OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na e Pb EM AMOSTRAS DE BIODIESEL POR ICP-MS

Aluno: Ana Carolina Guimarães Costa

Orientador: Roseli Martins de Souza e Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável produzido através da transesterificação, processo de reação entre um éster (óleo ou gordura) com um álcool em presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (sendo os principais NaOH e KOH).

A presença de espécies metálicas pode ser crítica em biodiesel, pois mesmo em baixas concentrações, pode afetar o desempenho de motores, diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel, causar problemas de corrosão, de envenenamento de catalisadores e indicar possíveis contaminações por transporte ou estocagem,[1] além de causar risco a saúde humana e ao meio ambiente. Logo, o monitoramento quantitativo desses elementos pode indicar a necessidade de procedimentos para garantir a qualidade do combustível e, também, revelar potencial contaminação. Entretanto, do ponto de vista analítico, muitos problemas estão associados à análise deste tipo de amostra devido à alta complexidade e natureza orgânica destas matrizes, causando interferências, instabilidade do plasma e formação de depósitos de carbono, que podem levar a erros na determinação.[2]

Devido à capacidade de detecção multielementar e aos baixos limites de detecção, ICP-MS é uma técnica atrativa para determinação de elementos-traço em amostras orgânicas, como biodiesel, quando a introdução desse tipo de amostra no plasma é viabilizada.[3]

Objetivo

Desenvolver metodologias analíticas exatas, simples e rápidas para a determinação de Pb, Na, Al, Mn, Fe, Ca Cd e Mg em amostras de biodiesel obtidas de diferentes matérias-primas, através da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Metodologia

As amostras foram preparadas em forma de emulsões com composição cuidadosamente otimizada. A quantificação foi feita por meio de calibração externa com padrões aquosos e padronização interna com Y, adicionado nas emulsões das amostras e nas soluções de calibração na concentração final de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$. O método foi validado com a análise de amostras certificadas e com testes de recuperação usando-se as amostras de biodiesel enriquecidas com padrão organometálico Conostan S-21. As emulsões das amostras foram preparadas misturando-se os componentes nas seguintes proporções, em massa: 10% de biodiesel, 2% de ácido nítrico, 6% de emulsificante Triton X-100 e 82% de água (ou 80% de água e 2% do padrão organometálico, no caso das emulsões enriquecidas).

As determinações foram feitas com um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex). A introdução das soluções e emulsões foi feita através de um nebulizador concêntrico Meinhard K3 acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, com taxa de aspiração de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. As principais condições experimentais otimizadas foram a potência da radiofrequência (1250 W) e a vazão de argônio nebulizador ($0,9 \text{ L min}^{-1}$). Foram medidas 5 replicatas de cada solução/emulsão, com 3 leituras por replicata e 1 varredura por leitura. Os isótopos monitorados foram: ^{27}Al , ^{44}Ca , ^{111}Cd , ^{57}Fe , ^{25}Mg , ^{55}Mn , ^{23}Na e ^{208}Pb .

Resultados

Os limites de detecção (LOD) do método foram determinados como 3 vezes o desvio-padrão das concentrações medidas no branco (n=10). Foram analisadas duas amostras de biodiesel certificadas e realizados testes de recuperação para validação do método proposto. Os resultados estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Limites de detecção (LOD) do método, resultados de concentração e recuperações (R) obtidos para duas amostras certificadas.

Elemento	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. 2772 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. adic. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R (%)	Conc. 2773 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. adic. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R (%)
Ca	0,004	0,007	2,1491	105	0,03565	2,0522	100
Cu	0,0006	0,00086	2,0873	102	0,00167	1,9977	98
Fe	0,003	<LOD	2,4643	120	0,00395	2,5612	125
Mg	0,002	0,00024	2,3934	117	0,00544	2,5734	126
Na	0,02	0,00394	2,0736	101	0,10453	2,0736	101

Foram analisadas amostras de biodiesel B-100 produzidas a partir de sebo e óleos de soja, mamona, andiroba, girassol e algodão. Estão reportados na tabela 2 os valores mínimo e máximo de concentrações encontradas de cada elemento determinado.

Tabela 2: Concentrações máximas e mínimas medidas nas diferentes amostras de biodiesel.

Elemento	Conc. mín. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. máx. ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	0,064	0,213
Ca	0,004	0,019
Cd	1,2	1,8
Fe	0,001	0,020
Mg	<LOD	0,004
Mn	0,14	0,19
Na	<LOD	0,23
Pb	0,002	0,003

Conclusão

O método desenvolvido se mostrou adequado para o monitoramento rotineiro confiável dos elementos estudados em diferentes amostras de biodiesel.

Referências

- [1] WOODS, G. D., FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 389, p. 753-761, 2007.
- [2] DUYCK, C., MIEKELEY, N., SILVEIRA, C. L. P., SZATMARI, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by ICP-MS using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochim. Acta Part B** v. 57, p. 1979-1990, 2002.
- [3] SAINT'PIERRE, T. D., DIAS, L. F., POZEBON, D., AUCÉLIO, R. Q., CURTIUS, A. J., WELZ, B. Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by ETV-ICP-MS, and emulsion sample introduction. **Spectrochim. Acta Part B** v. 57, p. 1991-2001, 2002.

Agradecimentos

CNPq, CNPqCTPetro e CTPetro/PIBIC.