

## OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE BIODIESEL POR ICP-MS

**Aluno: Ana Carolina Guimarães Costa**  
**Orientador: Tatiana Dillenbourg Saint Pierre**

### Introdução

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e atóxico que pode ser usado em veículos com motores a diesel com pouca ou nenhuma modificação, substituindo o diesel, que é derivado do petróleo. 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” [1]. Em sua forma pura, é chamado de éster metílico de ácido graxo (FAME em inglês). O biodiesel comercial é uma mistura do FAME puro com combustível fóssil petroquímico diesel em proporções variadas, podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 [2].

Dentre os vários processos usados para a produção em larga escala de biodiesel, são destacados a esterificação e, principalmente, a transesterificação, representada na Figura 1. Este processo é uma reação entre um éster (óleo ou gordura) com um álcool em presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (sendo os principais NaOH e KOH), produzindo o FAME.

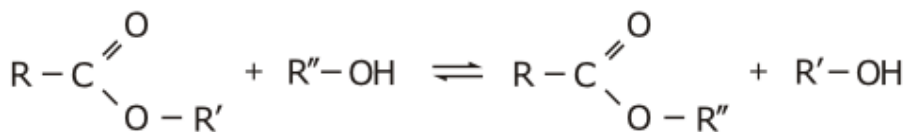


Figura 1: Reação de transesterificação.

Do ponto de vista analítico, o monitoramento de elementos metálicos em biodiesel é de extrema importância. A presença de alguns metais, mesmo em baixas concentrações (na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), 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.

A presença de Na e K no biodiesel, bem como de outros elementos comumente encontrados como contaminantes nos catalisadores, como Ca e Mg, indica que o catalisador pode não ter sido eficientemente eliminado. Estes elementos devem ser totalmente retirados do produto final, devido à habilidade que estes apresentam em provocar a corrosão dos motores. Além disso, a presença no biodiesel de elementos, como Cu, Fe e Mn, pode indicar contaminações decorrentes do desgaste dos equipamentos utilizados na produção, transporte e armazenamento do combustível ou mesmo da matéria prima [3]. 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 [2,4].

Além destes, o enxofre também é um elemento de interesse, devido ao seu caráter poluente, uma vez que emissões desse elemento podem ocasionar chuva ácida, sendo sua

concentração máxima permitida pela Anfevea de 50 ppm [5], bem como elementos tóxicos, como vanádio, mercúrio e chumbo, para os quais ainda não existe legislação em vigor. Embora esses apareçam em pequenas concentrações nos óleos, eles ainda podem ser encontrados no produto final devido a contaminações.

O desenvolvimento de técnicas analíticas para a quantificação de elementos metálicos em biodiesel tem sido uma aplicação de interesse tanto econômico quanto ambiental. Contudo, muitos problemas estão associados à análise deste tipo de amostra, devido à alta complexidade e natureza orgânica destas matrizes. Amostras orgânicas são desafiadoras para a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As propriedades físicas de matrizes orgânicas causam interferências que podem ser graves o bastante para impossibilitar a análise. Um exemplo típico da dificuldade causada pela análise de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica é a interferência, por exemplo, de  $^{12}\text{C}_2$  em  $^{24}\text{Mg}$ .

## Objetivos

O objetivo desta parte do trabalho foi 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, óleo de sebo. Nesta etapa, propõe-se o desenvolvimento de um método de análise de biodiesel por ICP-MS. Ainda pretende-se comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas, bem como comparar as metodologias propostas.

## 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, através da otimização da calibração e do uso de padrão-interno. As metodologias desenvolvidas serão comparadas entre si, em relação à sensibilidade, exatidão, precisão dos resultados e velocidade analítica.

### I. Instrumentação

O equipamento utilizado para a detecção das espécies foi um ICP-MS de baixa resolução (quadrupolo), modelo Elan-6000 (PerkinElmer-Sciex), mostrado na Figura 2. Condições-padrão foram aplicadas para a operação do plasma, usando Argônio com uma pureza de 99,98% (Linde Gás, Rio de Janeiro, Brasil). Foi utilizado o Ródio (Rh) como padrão interno para normalização dos resultados. 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). O instrumento foi otimizado a cada dia de trabalho (daily performance) para máxima sensibilidade para íons  $\text{M}^+$ , e mínimos sinais para  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MO}^+$ .



Figura 2: ICP-MS Modelo Elan 6000 do Laboratório de Espectrometria de Massas da PUC-Rio.

## II. Parâmetros Instrumentais Otimizados

As condições operacionais utilizadas em ICP-MS são apresentadas na Tabela 1, a seguir.

**Tabela 1:** Parâmetros operacionais utilizados em medidas de ICP-MS.

| PARÂMETRO  | AJUSTE                   |
|--|--------------------------|
| Potência RF  | 1250 W                   |
| Vazão de Argônio no plasma                         | 15 L min <sup>-1</sup>   |
| Vazão de Argônio auxiliar                          | 1,0 L min <sup>-1</sup>  |
| Vazão de Argônio no nebulizador                    | 0,9 L min <sup>-1</sup>  |
| Taxa de aspiração da amostra                       | 1,0 mL min <sup>-1</sup> |
| Taxa de aspiração do padrão interno                | 0,1 mL min <sup>-1</sup> |
| Fundo ( <i>background</i> ) em m/z = 220           | < 30 cps                 |
| Modos de varredura                                 | <i>Peak-hop</i>          |
| Tempo de permanência no pico ( <i>dwell time</i> ) | 55 ns                    |
| Varreduras por leitura                             | 1                        |
| Número de replicatas                               | 5                        |

## III. Preparação das Amostras

O procedimento consistiu em preparar emulsões de 6 tipos de amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes óleos vegetais (mamona, andiroba, soja, girassol e algodão) ou gordura animal (sebo). Todos os reagentes empregados são qualificados para fins

analíticos. Cada emulsão era composta de 2,00 g de biodiesel pesados diretamente em tubos de polietileno de alta densidade, adicionados 0,15 mL de ácido nítrico sub-destilado concentrado (Carlo Erba, Milão, Itália) e 0,6 mL de Triton X-100 obtido da Merck (Darmstadt, Alemanha) e diluídos até 10,00 g com água deionizada obtida por um equipamento Milli-Q (Bedford, MA, EUA). As amostras foram agitadas no Vórtex por um minuto após cada adição. As emulsões foram enriquecidas com 0,200g do padrão organometálico multielementar Conostan S-21 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e usadas para validar o método empregado. Os resultados obtidos mostraram-se promissores. A partir destes resultados, uma série de diluições da emulsão foram testadas em 2 vezes, 5 vezes e 10 vezes. Os resultados mais satisfatórios foram aqueles obtidos com as amostras não diluídas.

## Resultados e Discussões

Diversos testes foram feitos com as amostras previamente otimizadas para leituras em ICP OES para que se pudesse alcançar uma emulsão com grande estabilidade e homogeneidade, assim como sua compatibilidade com o plasma em ICP-MS. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com as magnitudes dos sinais analíticos, e suas comparações com os sinais obtidos com padrões aquosos visam o emprego de método simples de calibração externa. Assim, 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 0,15 mL, que corresponde a concentração de 1,5% v/v na emulsão, de modo a não afetar as intensidades dos sinais de emissão dos analitos.

Os surfactantes foram utilizados em emulsões para estabilizar microgotas de óleo no meio aquoso [3]. 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 [3] e pode ser facilmente encontrado na maioria dos laboratórios.

Todas as emulsões foram preparadas usando um mínimo de surfactante (6% v/v) e um máximo de amostra de óleo (20% v/v). Quando completamente homogeneizadas, as emulsões tiveram um aspecto leitoso e apresentaram boa estabilidade e compatibilidade com as condições do plasma e com o sistema de introdução da amostra.

## Conclusões

Foram obtidas boas recuperações para os elementos Cd, Mg, Mn e Pb em todas as emulsões não diluídas, exceto a de girassol, que obteve melhores resultados nas amostras diluídas 5 vezes. As recuperações obtidas ficaram entre 85% e 109%, indicando a exatidão da metodologia proposta. Os outros elementos foram recuperados com mais precisão através da leitura em ICP OES.

## Referências

- 1 - PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, J. B., Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, 2005, 16, 1313.

2 - WOODS, G. D., FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** 2007, 389, 753.

3 - 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.

4 - EDLUND, M., VISSER, H., AND HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, 2002, 17, 232.

5 - <http://www.energiahoje.com/online/eletrica/comercializacao/2007/12/04/17881/anp-aponta-dificuldade-ambiental.html>