

## **DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL POR ICP OES**

**Aluno: Fernanda Vale**

**Orientadora: Tatiana D. Saint’Pierre**

### **Introdução**

A técnica de Fluorescência Molecular é amplamente empregada para a quantificação de baixos teores de enxofre em amostras de biodiesel B100, no Brasil e em outros países. Essa técnica tem se mostrado bastante apropriada para a determinação de enxofre de compostos orgânicos. Ultimamente, vem sendo colocada em questão a eficácia da Fluorescência Molecular na determinação de enxofre em amostras de biodiesel, uma vez que esta técnica apresenta limitações para detectar formas mais oxidadas de enxofre [1], como aquelas provenientes de compostos inorgânicos. Esse problema é crítico na quantificação de S em biodiesel, pois alguns produtores empregam ácido sulfúrico para neutralizar o excesso de catalisador à base de hidróxidos, e esse ácido pode ficar incorporado ao combustível.

Por esse motivo vê-se a necessidade de uma técnica alternativa à Fluorescência Molecular que seja mais eficaz na quantificação do S total, indistintamente da sua forma: orgânica ou inorgânica, em biodiesel. Neste sentido, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) pode ser uma alternativa adequada à Fluorescência, pois o plasma decompõem todas as substâncias presentes na amostra em seus átomos.

### **Objetivo**

Desenvolver um método alternativo ao recomendado pelas normas reguladoras que empregam a Fluorescência, que seja mais eficiente na análise do S total em biodiesel. Para tanto, serão otimizadas as condições de preparo de amostra e instrumentais da técnica de ICP OES.

## Materiais e Metodologias

- **ICP OES**

A técnica de ICP OES é uma técnica multielementar para determinações de elementos químicos em matrizes diversas.

Seu princípio básico de funcionamento é a medida de intensidade da radiação emitida por um átomo excitado, pelo plasma, quando retorna ao seu estado fundamental (PERKIN ELMER, 2008; SKOOG *et al.*, 2002; GINÉ, 1998).

Em geral, a introdução das amostras ocorre através de um nebulizador, que é responsável por transformar a solução em um aerossol. A zona analítica normal é a região utilizada nas medições da radiação de emissão, que pode ser observada no modo radial (perpendicular à tocha) ou no axial (no mesmo eixo da tocha), que é mais sensível para a maioria dos elementos. (AMARAL, 2010; DEAN e ANDO, 1997).

Neste trabalho o equipamento de ICP OES usado foi o PerkinElmer Optima 7300 DV, mostrado na figura 1, operando nas condições instrumentais mostradas na tabela 1. Foram usados um injetor capilar de quartzo de 1,8 mm, nas análises com querosene como solvente ou um injetor cônico de quartzo de 1,6 mm, nas análises com xileno ou 1-propanol como solvente. O nebulizador foi concêntrico Opal Mist de 0,6 ml/min para xileno e querosene e a visão analítica foi axial. Nas análises com o 1-propanol como solvente, foi necessária a utilização de uma câmara de resfriamento da amostra no lugar da câmara de nebulização convencional.



Figura 1. Equipamento de ICP OES ligado.

Tabela 1 – Parâmetros usados no ICP OES

Parâmetros do Plasma	
Potência de Radio Frequência	1500 W
Fluxo de Argônio do Plasma	15,0 L min <sup>-1</sup>
Fluxo Auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de Argônio de Nebulização	0,4 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração da amostra	0,5 mL min <sup>-1</sup>

- **Análises**

Utilizando as amostras de biodiesel ASTM BIOD1008, ASTM BIOD1004 e NIST 2773, foram feitas diversas análises no ICP OES para verificar se era possível determinar o enxofre presente nesse combustível, por diluição direta em solvente e padrões de calibração orgânicos. Como as amostras diferem significativamente nas suas propriedades físico-químicas, é necessário o uso de um padrão interno para compensar interferências não espectrais. Para isso, foram testados primeiramente ítrio e escândio como padrões internos e querosene, xileno e 1-propanol como solventes. Foi dada especial atenção aos sinais obtidos para os brancos, pois a maioria das soluções orgânicas contém enxofre em sua matriz, o que poderia resultar em uma interferência espectral sobre o resultado da concentração de enxofre no biodiesel medido por ICP OES.

- **Diluição das amostras e ajuste de viscosidade**

As amostras de biodiesel foram pesadas e diluídas com o solvente (xileno, querosene ou 1-propanol) na proporção 1:1 m:m. Para minimizar as diferenças de viscosidade, a curva de calibração foi construída utilizando solução de óleo base diluído no solvente escolhido. A proporção de óleo base adicionado à curva de calibração foi determinada construindo-se diferentes curvas com diferentes proporções e comparando as inclinações das mesmas preparadas por adição do analito na amostra de biodiesel.

A partir dos resultados, foi definido que a composição ideal das soluções de calibração foi obtida empregando-se as proporções de 20% m/v (óleo base/xileno), 10% m/v (óleo base/querosene) ou 10% m/v (óleo base/1-propanol).

### ➤ **Padrão Interno**

A utilização de padrão interno é intensamente explorada nas técnicas espectrométricas que permitem realizar determinações multielementares, como ICP OES. O principal objetivo é corrigir erros associados às variações instrumentais, experimentais e efeitos provocados pela matriz, melhorando assim a precisão e a exatidão dos resultados.

Por ser um elemento muito abundante, o enxofre é um contaminante comum, o que dificulta a escolha de um padrão interno que não interfira de modo significativo na análise, já que a maioria dos padrões possui enxofre em sua matriz. Um requisito importante na escolha do padrão interno é que este não esteja presente na amostra de estudo. As análises neste trabalho compararam a eficiência de dois padrões internos escolhidos inicialmente: Y e Sc combinados com os diferentes solventes.

### ➤ **Curva de calibração**

Para que o equipamento utilizado nas análises quantifique a concentração de S que é medido na amostra, é preciso que ele seja calibrado com concentrações conhecidas do elemento desejado.

As curvas de todas as análises tiveram 4 pontos com as seguintes concentrações de S: 0,5 mg/kg, 1,0 mg/kg, 2,0 mg/kg e 5,0 mg/kg, utilizando-se a solução intermediária de S 50 mg/kg, feita a partir de uma solução de S 1000 mg/kg SPECSOL, e completados até 10 mL com uma solução de 20% m/v (óleo base/xileno), 10% m/v (óleo base/querosene) ou 10% m/v (óleo base/1-propanol), dependendo do solvente que iria ser testado. Todos os pontos da curva foram pesados (volume de S da solução intermediária e volume total), para obter a concentração resultante exata.

A calibração realizada foi do tipo externa, e o modelo estatístico adotado na regressão linear pelo método dos mínimos quadrados foi do tipo  $y = ax$ .

### **Resultados e Discussão:**

As amostras de biodiesel com concentração conhecida de S (NIST 2773, ASTM BIOD 1008 e ASTM BIOD 1004) foram analisadas por ICP OES nas diferentes condições propostas nesse trabalho, empregando a linha de emissão do S em 180,669 nm. Os dados das curvas analíticas estão apresentados na tabela 2 e os resultados de concentração medida, comparados com os valores de concentração certificada estão mostrados na tabela 3.

Tabela 2 – Dados das curvas analíticas construídas com diferentes solventes e diferentes padrões internos (PI).

Solvente	Querosene		Xileno		1-propanol
	Y	Sc	Y	Sc	Sc
Inclinação	687,6	748,0	453,8	381,4	626,8
R	0,999989	0,999969	0,999980	0,999988	0,999965

Tabela 3 – Resultados obtidos para a análise das amostras certificadas com as diferentes condições analíticas. Concentrações em mg kg<sup>-1</sup>.

Amostra	Padrão Interno	Xileno	Querosene	1-Propanol
NIST 2773	Y	13,4	9,7	-
	Sc	14,7	10,0	8,7
	Sem PI	11,7	7,2	4,4
	Valor Certificado	7,39 ± 0,39		
ASTM BIOD 1008	Y	10,7	9,0	-
	Sc	12,9	10,0	8,7
	Sem PI	10,5	7,4	4,7
	Valor Certificado	6,67 ± 0,71		
ASTM BIOD 1004	Y	*	13,4	*
	Sc	16,0	16,0	13,5
	Sem PI	18,7	14,0	4,4
	Valor Certificado	12,4 ± 1,60		

\* A amostra ASTM BIOD1004 não foi medida, pois não foi possível obter as condições analíticas adequadas nessa situação.

De maneira geral, o querosene se mostrou vantajoso em relação aos outros solventes. Por outro lado, melhores resultados foram obtidos sem padrão interno. Ao contrário do xileno e do querosene que, com o uso do padrão interno, tanto Sc quanto Y, apresentam resultados muito acima do resultado esperado. Uma das possibilidades para explicar este efeito é que as condições não estão apropriadas para a adequada correção das variações devido às diferentes viscosidades das amostras e soluções de calibração. O querosene sem padrão interno

apresenta resultados aceitáveis, ao contrário do xileno, que além de causar transtornos no ICP OES, devido à alta concentração de carbono, nessas condições, não apresentou bons resultados.

Novos estudos serão feitos aumentando o fator de diluição das amostras e a proporção de óleo base adicionado às soluções de calibração, bem como variando a concentração do padrão interno, a fim de se obter uma condição que pode ser empregada para todas as amostras.

## **Conclusão**

A determinação de S não é normalmente realizada em amostras orgânicas por ICP OES devido à baixa sensibilidade desse elemento nessa técnica. Além disso, por ser um elemento muito abundante, o enxofre é um contaminante comum em solventes, amostras e padrões orgânicos, o que dificulta a calibração. Além do mais, em biodiesel, a quantidade de S é pequena, o que dificulta ainda mais a precisão da análise.

Porém, com base nos estudos feitos até o momento acredita-se que os resultados no ICP OES são positivos, o método requer melhoras e aperfeiçoamento, mas tem se mostrado promissor. O limite de detecção do querosene e do 1-propanol estão dentro dos limites aceitáveis, e os problemas de transporte serão a próxima via de estudo para o aperfeiçoamento do método, testando as amostras com um maior fator de diluição.

Para a continuidade do trabalho, pretende-se verificar a viabilidade de determinar simultaneamente por ICP OES os seis elementos requeridos pela legislação brasileira em biodiesel (Na, K, Ca, Mg, P e S).

## **Referências**

1 – Coelho, M. C. S., Valente, V. S. B., Teixeira, R. M., Viscardi, S. L. C., Comparação das Técnicas ICPOES e Fluorescência por Ultravioleta na Análise do Teor de Enxofre em Biodiesel, 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, ID 1097, abril de 2012, Salvador, BA.

2 - Grosser, Z. A., Davidowski, L. J., Wee, P. The Analysis of Biodiesel for Inorganic Contaminants, including Sulfur, by ICP-OES. Net, Shelton, CT USA. Application Note, PerkinElmer, Inc. (2009). Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com>>

3 - Young, C. G., Amais, R. S., Schiavo, D., Garcia, E. E., Nóbrega, J. A., Jones, B. T., Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines. Talanta, Volume 84, Issue 3, 15 May 2011, Pages 995–999.

4 – Seipel, A., Determination of Sulfur in ULSD, Biodiesel and Jet Fuel using a Thermo Scientific iPRO 5000 Series Analyzer According to ASTM D5453. Net, Cambridge, UK. Application Note: 42164. Disponível em: <<http://www.thermoscientific.com>>

5- Lionel Mateus, V., Caracterização inorgânica de material particulado (PTS e PM2.5) coletado próximo a um importante complexo industrial na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012. 197p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.