

## PROCEDIMENTO RÁPIDO E FÁCIL PARA A DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg e K EM BIODIESEL APÓS EMULSIFICAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA

**DUTRA, Caroline Vidal; VELLAR, Daiane Corrêa de Sousa; LISBOA, Meibel Teixeira; RIBEIRO, Anderson Schwingel; VIEIRA, Mariana Antunes.**

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos; Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui); Universidade Federal de Pelotas (UFPel) caroline\_dutra@hotmail.com

### 1 INTRODUÇÃO

A procura por fontes de energia renováveis tem feito crescer as pesquisas sobre o uso de biodiesel, o qual constitui uma importante alternativa energética por apresentar vantagens frente a outros combustíveis derivados do petróleo, como a contribuição ao meio ambiente com redução da poluição ambiental e o seu emprego em motores a diesel sem necessidade de modificações mecânicas para seu completo funcionamento<sup>1</sup>.

O biodiesel é obtido através de um processo chamado de reação de transesterificação e consiste na reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, em presença de um catalisador. Os hidróxidos de sódio ou potássio podem ser usados como catalisadores na síntese de biodiesel. No entanto, a presença destes elementos no produto final, pode ocasionar a formação de depósitos nos filtros dos veículos<sup>2</sup>. A determinação de Na e K em amostras de biodiesel é realizada de acordo com a norma EN 14214 e a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (RANP 07/08) recomenda o uso do método EN ISO 14108 para o sódio, e EN ISO 14109 para o potássio. A norma brasileira também prevê para esse ensaio a aplicação dos métodos ABNT NBR de números 15553, 15554, 15555 e 15556. O teor máximo permitido nesses padrões de qualidade para a soma das concentrações de Na e K é de 5 mg kg<sup>-1</sup>. Para Ca e Mg, este também é o valor máximo, estabelecido na RANP 07/08 e na norma EN 14214. O método analítico indicado por esses dois padrões de qualidade está descrito na norma EN 14538<sup>3</sup>.

As espécies metálicas em combustíveis geralmente são difíceis de serem determinadas. Isto se deve a alta complexidade da matriz, fazendo com que alguns cuidados durante o procedimento de preparo das amostras sejam necessários. O procedimento de preparo recomendado pela Legislação Brasileira e Internacional é a dissolução da amostra em xileno, seguido de determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) ou por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Existem algumas desvantagens em se utilizar este procedimento, como a utilização de padrões organometálicos, que apresentam um custo elevado e quase sempre formam soluções de baixa estabilidade. O xileno é um solvente de alta toxicidade e também contribui na formação de resíduos no interior do nebulizador/queimador<sup>4</sup>. Neste contexto, este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia de preparo de amostra simples e rápido, utilizando reagentes mais estáveis e menos tóxicos para determinação de elementos como Na, K, Ca e Mg, através do uso de emulsões.

As emulsões são formadas pela mistura de dois líquidos imiscíveis, estabilizadas por meio de agitação mecânica e pelo uso de um surfactante (agente tensoativo). São sistemas heterogêneos que contém uma fase líquida dispersa na

forma de microgotas com tamanho entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  em uma segunda fase líquida, o que proporciona uma aparência turva a mistura. A emulsificação é um procedimento atrativo por exigir o mínimo de manipulação, tornando assim o método simples e rápido.

A emulsão formada é do tipo óleo em água (O/W) quando a fase oleosa é dispersa em meio aquoso<sup>5</sup>. Esta pode ser observada na Fig.1.

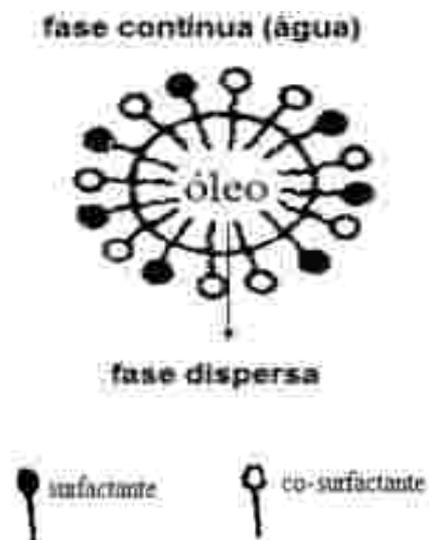


Figura 1: Emulsão óleo em água (O/W).

## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

### 2.1 Instrumentação

Para as determinações de Na e K por Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (FAES) foi utilizado o fotômetro de chama Micronal<sup>®</sup> modelo B 462 e para Ca e Mg foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) da marca Shimadzu, modelo AA-6300. Uma balança analítica Adventurer<sup>™</sup> modelo AR 2140, foi empregada para a pesagem das amostras de biodiesel.

### 2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água de alta pureza tratada em um sistema Direct-Q 3 de purificação de água (Millipore Corporation, Bedford, USA) com resistividade 18,3 M $\Omega$  cm.

Ácido fórmico (HCOOH) P.A 85 % (v/v) da marca Vetec foi bidestilado e utilizado para o preparo das emulsões, seguido da adição do surfactante Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e um anti-espumante Antifoam A (Fluka).

Para a determinação de Ca e Mg foi necessário o uso de uma solução tampão de ionização de cloreto de cézio e lantânio (Fluka), de concentração 0,15% v/v de LaCl<sub>3</sub>. Os volumes dos reagentes utilizados foram previamente otimizados, bem como a estabilidade dessas soluções foram avaliadas.

## 2.3 Procedimentos de preparo de amostras

O procedimento de preparo de amostras consistiu em pesar aproximadamente 0,5 g de amostra de biodiesel diretamente em tubos graduados de polipropileno de 50 mL, previamente descontaminados, seguidos da adição de 15 mL de ácido fórmico e 15 gotas de Triton X-100. Ao final, as concentrações de ácido fórmico e Triton X-100 foram 30% v/v e 0,84% v/v, respectivamente. Anti-espumante (3 gotas) foi adicionado, afim de evitar a formação de espuma. O volume final foi completado para 50 mL com água desionizada.

## 2.4 Método

Para a determinação de Ca, Mg, Na e K nas amostras de biodiesel, soluções de calibração foram preparadas da mesma forma com adição de padrões inorgânicos e óleo mineral de base (Vetec), que foi utilizado para simular a viscosidade da matriz da amostra. A exatidão foi avaliada comparando os resultados encontrados pelo método proposto com análise de uma amostra controle de biodiesel (Conostan).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram concordantes, com faixa de recuperação da amostra controle entre 98 e 120%. Os limites de detecção ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) nas condições otimizadas foram 1,96; 0,65 e 0,66 para Ca, Mg e K, respectivamente, os quais são adequados para a determinação de metais em biodiesel de acordo com os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

Foram analisadas diferentes amostras de biodiesel de diversas origens e a exatidão foi avaliada comparando os resultados encontrados pelo método proposto com aqueles obtidos por uma amostra controle padrão de biodiesel (Conostan) que contém  $20,00 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cada analito, conforme o apresentado na Tab.1.

Tabela 1: Resultados de concentração em  $\text{mg.kg}^{-1}$  dos analitos nas amostras de biodiesel (n=3).

Analitos	Soja	Algodão	Mamona	Palma	Óleo de Fritura	Conostan
Ca	3,09 ± 0,14	10,24 ± 0,18	7,49 ± 0,23	7,11 ± 0,42	7,29 ± 0,07	19,60 ± 0,23
Mg	1,64 ± 0,04	1,61 ± 0,11	1,72 ± 0,30	2,08 ± 0,23	1,88 ± 0,11	23,40 ± 0,14
K	1,17 ± 0,01	1,20 ± 0,01	1,16 ± 0,01	ND*	3,36 ± 0,01	19,91 ± 0,13

ND: Não determinado

De acordo com os resultados apresentados na Tab. 1, o método apresentou boa exatidão e precisão, com valores de desvio padrão relativo (RSD) menores que 10,8%.

A estabilidade das emulsões foi testada e conclui-se que as mesmas devem ser preparadas e medidas em até 2h. Não foi possível determinar a quantidade de Na nas amostras devido aos altos valores deste elemento nos brancos, indicando contaminação do reagente Triton X-100 somente para este elemento.

## 4 CONCLUSÃO

O procedimento proposto mostrou ser uma alternativa simples e direta de preparação de amostras para determinação de metais como Ca, Mg e K em biodiesel. As emulsões mostraram boa estabilidade, permitindo ser feita a determinação dos metais em até 2 horas após o seu preparo, favorecendo desta forma a precisão entre as medidas. Além disso, o método proporciona o uso de reagentes de baixa toxicidade, diminuindo os riscos de contaminação para o analista e contribuindo para a química verde.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), a Universidade Federal de Pelotas e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

## 6 REFERÊNCIAS

- 1 JESUS, Alexandre; ZMOZINSKI, Ariane. V; BARBARÁ, Janaína. A.; VALE, Maria. G. R.; SILVA, Márcia. M. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation. **Energy Fuels**, Brasil, Vol. 24, 2109–2112, 2010.
- 2 PEGADO, R. M.; **Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 14 de novembro de 2008.
- 3 LÔBO, Ivon Pinheiro.; FERREIRA, Sérgio Luis Costa.; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Brasil, Vol. 32, nº. 6, 1596-1608, 2009.
- 4 CHAVES, Eduardo Sidinei.; SAINT'PIERRE, Tatiana Dillenbourg.; SANTOS, Eder José.; TORMEN, Luciano.; BASCUÑAN, Vera Lúcia Azzolin Frescura.; CURTIUS, Adilson José. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **J. Braz. Chem. Soc.**, Brasil, Vol. 19, No. 5, 856-861, 2008.
- 5 RAPOSO, J. D. A.; **Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por Espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo de amostras**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 30 de Julho de 2010.