

DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg E K EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA APÓS DIGESTÃO ÁCIDA EM SISTEMA ABERTO COM REFLUXO

VELLAR, Daiane Corrêa de Sousa; DUTRA, Caroline Vidal; 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) daianevellar@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”¹.

O biodiesel apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo, tais como: ausência de enxofre e compostos aromáticos, possui índice de cetano maior que o diesel garantindo uma melhor combustão e diminuição na emissão de poluentes, é biodegradável e obtido de fontes renováveis, tais como os óleos vegetais e as gorduras animais². Devido ao seu processo de fabricação, alguns metais como Na, K, Ca e Mg, podem estar presentes e o monitoramento quantitativo desses elementos nos combustíveis se faz necessário³.

A quantificação de Na e K no biodiesel é importante, já que seus hidróxidos são empregados como catalisadores no processo de transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais. Esses elementos podem estar presentes como sólidos abrasivos ou sabões solúveis podendo desgastar peças de motor e/ou se acumular nos componentes do veículo. A presença de Ca e Mg no biodiesel é principalmente proveniente da água de lavagem na sua fabricação, o que provoca a formação de sabão insolúvel, podendo originar incrustações prejudiciais ao funcionamento dos motores. Segundo a resolução nº 07/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis de (ANP), a concentração máxima total para Na + K e Ca + Mg no biodiesel é de 5 mg/Kg⁴.

O desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais em biocombustíveis é de grande interesse ambiental e econômico, pois vários problemas estão associados com as análises devido à alta complexidade da matriz.

Para minimizar esses problemas, a mineralização das amostras de biocombustíveis com mistura de ácidos inorgânicos fortes tem sido uma alternativa utilizada, pois propicia a eliminação da matéria orgânica presente na amostra, possibilitando o uso de soluções padrão aquosas para a calibração, já que as propriedades físicas e químicas da amostra tratada são similar a dos padrões aquosos utilizados.

A digestão pode ocorrer em sistema aberto com chapa de aquecimento ou bloco digestor ou também por sistema fechado como o forno de micro-ondas. No caso do sistema aberto, ele ocorre em um bloco de aquecimento, o que pode ocasionar perdas de analito por volatilização, inviabilizando a determinação de elementos voláteis, além de não permitir o uso de altas temperaturas devido ao baixo ponto de ebulição de alguns ácidos que são comumente utilizados.

De acordo com as especificações para a determinação de Na, K, Ca e Mg imposta pela Legislação Brasileira e Internacional, a diluição das amostras de

biodiesel deve ser realizada usando um solvente orgânico (xileno), o que muitas vezes inviabiliza a determinação de outros elementos e existe o problema com a estabilidade da amostra e dos padrões de calibração.

Este trabalho propõe um método simples para o preparo das amostras de biodiesel por digestão ácida em um sistema aberto que permite fazer uso de temperaturas mais elevadas para digerir a amostra com o auxílio de um refluxo. Este sistema foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa para minimizar o risco de perdas por volatilização e facilitar o processo de abertura de amostras com matrizes complexas.

De acordo com Monteiro *et al.*⁵ trabalhos descritos na literatura empregam principalmente a técnica baseada na espectrometria de absorção atômica (AAS) para determinação de metais em amostras de biocombustíveis. As técnicas mais utilizadas para o monitoramento de metais em amostras de biodiesel e óleos vegetais são a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)^{6,7} e a espectrometria de emissão atômica com chama (FAES)⁵.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

2.1 Instrumentação

A determinação de K foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, utilizando um fotômetro de chama Micronal[®] modelo B 462, e para Ca e Mg foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama da marca Shimadzu, modelo AA-6300, e uma balança analítica Adventurer[™] modelo AR 2140, a qual 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 MΩ cm.

Ácido nítrico 65% v/v P.A (Vetec) bidestilado foi utilizado para digerir as amostras. Os volumes dos reagentes utilizados foram previamente otimizados, bem como as massas das amostras utilizadas.

2.3 Procedimentos de preparo de amostras

O procedimento de preparo de amostras consistiu em pesar aproximadamente 0,25 g de amostra de biodiesel diretamente nos tubos do bloco digestor, seguida da adição de 5 mL de HNO₃ bidestilado. O sistema foi mantido sob aquecimento a 220°C por um período de 4h e a solução resultante da decomposição foi diluída a 50 mL com água deionizada.

2.4 Método

Para a determinação das amostras de biodiesel, soluções de calibração com padrões aquosos foram utilizados nas mesmas condições de acidez da amostra (6,5% v/v), pois o método permitiu uma eficiente mineralização das amostras.

A exatidão do método foi avaliada comparando os resultados encontrados pelo método proposto com análise de uma amostra controle de biodiesel (CONOSTAN).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As determinações de Ca e Mg foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e K foi determinado por espectrometria de emissão atômica com chama (FAES). Foram analisadas diferentes amostras de biodiesel de diversas origens e a exatidão foi avaliada comparando os resultados encontrados pelo método proposto, com os obtidos por uma amostra controle padrão de biodiesel (Conostan) que contém $20,00 \text{ mg.Kg}^{-1}$ de cada analito, conforme apresentados na Tab 1. Os resultados foram concordantes, e os limites de detecção (mg.L^{-1}), nas condições otimizadas foram 0,0006, 0,002 e 0,01 para Ca, Mg e K, respectivamente.

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

Analitos	Soja	Mamona	Pinhão Manso	Conostan
Ca	$29,92 \pm 0,06$	$12,49 \pm 0,15$	$2,08 \pm 0,04$	$20,98 \pm 0,86$
Mg	$0,41 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,01$	$7,19 \pm 0,40$	$19,30 \pm 0,03$
K	$3,09 \pm 0,01$	$4,91 \pm 0,03$	$14,99 \pm 0,28$	$21,46 \pm 0,12$

4 CONCLUSÃO

O método de digestão desenvolvido mostrou ser simples, pois utiliza pouca quantidade de reagente, sem a necessidade de reposição adicional durante a digestão, minimizando a possibilidade de perdas e/ou contaminação dos analitos, sendo uma metodologia eficaz para a digestão de amostras de matrizes complexas. Além de apresentar baixo custo, utiliza uma instrumentação comumente encontrada nos laboratórios de rotina. Apresentou excelente exatidão e precisão, com valores de desvio padrão relativo (RSD) menores que 5,1%. Certamente este método pode ser utilizado para o controle destes e outros metais em biodiesel.

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. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf>. Acesso em 08 de agosto de 2011.
2. Disponível em: <www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp> Science Direct. Acesso em 08 de agosto de 2011.
3. KORN, Maria Graças A.; SANTOS, Daniela Cristina M. B.; GUIDA, Mauro Agildo B.; BARBOSA, Isa S.; PASSOS, Marieta L. C.; SARAIVA, Maria Lúcia M. F. S.; LIMA, José Luis F.C. Evaluation of Digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.** Brazil, vol.21, nº12, 2278-2284, 2010.
4. LÔBO, Ivon Pinheiro.; FERREIRA, Sérgio Luis Costa.; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Brasil, vol. 32, nº6, 1596-1608, 2009.
5. MONTEIRO, Marcos Roberto.; AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe.; LIÃO, Luciano Moraes.; FERREIRA, Antonio Gilberto. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, vol.77, nº2, 593-605, 2008.
6. JESUS, Alexandre.; SILVA, Márcia M.; VALE, Maria Goreti R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, vol.74, nº5, 1378-1384, 2008.
7. LYRA, Fernanda Henrique.; CARNEIRO, Maria Tereza Weitzel Dias.; BRANDÃO, Geisamanda Pedrini.; PESSOA, Helen Moura.; CASTRO, Eustáquio Vinicius. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, vol.96, nº1, 180–185, 2010.