

## DETERMINAÇÃO DE K, Ca e Mg EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA APÓS A DIGESTÃO EM SISTEMA ABERTO COM REFLUXO

**LISBOA, Meibel Teixeira<sup>1</sup>; CLASEN, Caroline Dutra<sup>2</sup>, VELLAR, Daiane Correa Souza<sup>2</sup>; RIBEIRO, Anderson Schwingel<sup>2</sup>; VIEIRA, Mariana Antunes<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (Lab Me Qui), Universidade Federal de Pelotas (UFPel). [meibellisboa@hotmail.com](mailto:meibellisboa@hotmail.com)

<sup>2</sup> Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Laboratório de Metrologia Química (Lab Me Qui), Universidade Federal de Pelotas (UFPel). [maryanavieira@hotmail.com](mailto:maryanavieira@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho e a integridade do motor (LOBO, 2009). Os íons metálicos são introduzidos no biodiesel durante o processo de produção ou vem originalmente da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) usada na síntese (LEPRI, 2011).

As espécies metálicas em combustíveis geralmente são difíceis de determinar. Isto se deve a alta complexidade da matriz. Sendo assim, são necessários alguns cuidados no procedimento de preparo deste tipo de amostra.

De acordo com a Legislação Brasileira e Internacional, é recomendado que se faça a diluição da amostra em solvente orgânico (xileno), seguido da determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) ou por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). No entanto, existem algumas desvantagens em se utilizar este procedimento, como a utilização de padrões organometálicos para a calibração, que apresentam um custo elevado e quase sempre formam soluções de baixa estabilidade. Além disso, o xileno é um solvente de alta toxicidade e também contribui na formação de resíduos no interior do nebulizador/queimador (CHAVES, 2008).

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 da amostra de modo a minimizar perdas de analitos e proporciona a conversão das espécies organometálicas em íons inorgânicos, possibilitando assim o uso de soluções padrão aquosas para a calibração.

A digestão da amostra pode ocorrer em sistema aberto com chapa de aquecimento ou bloco digestor ou também por sistema fechado como o forno de micro-ondas, que são equipamentos mais sofisticados e que nem sempre estão disponíveis em laboratórios que fazem análise de rotina. No caso do sistema aberto, ele ocorre em um bloco de aquecimento, o que pode ocasionar perdas do analito por volatilização e não é possível se chegar a altas temperaturas devido ao baixo ponto de ebulição de alguns ácidos que são comumente utilizados, inviabilizando a determinação de elementos voláteis.

Por conta disso, este trabalho propõe um método simples para o preparo das amostras de biodiesel envolvendo a digestão ácida em sistema aberto com auxílio de um refluxo. Este sistema foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A determinação de K foi realizada utilizando um fotômetro de chama Micronal<sup>®</sup> 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<sup>™</sup> modelo AR 2140, que foi empregada para a pesagem das amostras de biodiesel. Gás butano foi utilizado no fotômetro de chama e uma mistura de gás ar-acetileno foi utilizada no espectrômetro. Todas as condições de chama e altura do queimador foram otimizadas.

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

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.

O procedimento de preparo de amostras consistiu em pesar aproximadamente 0,25 g de biodiesel diretamente nos tubos do bloco digestor, seguida da adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado. O sistema foi mantido sob aquecimento a 220°C por um período de 4h e a solução resultante da decomposição após resfriamento foi diluída a 50 mL com água ultrapura. Desta forma, a concentração de HNO<sub>3</sub> ficou em 6,5% (v/v).

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 nesta condição. A exatidão do método foi avaliada comparando os resultados encontrados pelo método proposto com análise de uma amostra controle de biodiesel (Conostan) e também utilizando o procedimento da norma brasileira (NBR 15556).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As determinações de Ca e Mg foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e K foi determinada por espectrometria de emissão atômica com chama (FAES).

Inicialmente, foi testada a digestão da amostra usando uma mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. No entanto, este procedimento necessitou um tempo maior de digestão e contaminação para sódio foi observada. De modo a simplificar o procedimento, foi avaliado somente o uso de ácido nítrico, na concentração de 6,5% (v/v). Nesta condição, a amostra foi mineralizada completamente e o tempo de digestão foi de 4h, a 220°C. Para sódio, usando este procedimento, as amostras não apresentaram boa reprodutibilidade nos resultados.

De modo a melhorar o limite de detecção e conseguir determinar maiores concentrações dos analitos foi realizado um estudo de massa de amostra. 0,25 a 1,0 g foram usadas e a completa mineralização foi obtida usando massa menores que 0,50 g, para uma quantidade fixa de ácido nítrico.

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 Tabela 1.

Os resultados foram concordantes, e os limites de detecção em  $\text{mg Kg}^{-1}$  nas condições otimizadas foram 0,12, 0,36 e 1,96 para Ca, Mg e K respectivamente, em ambos os casos não foi necessário fazer a diluição das amostras.

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

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

Os resultados mostram que metodologia proposta é simples e efetiva para o controle desses elementos em amostras de biocombustíveis, uma vez que apresentou uma excelente exatidão e precisão, com valores de desvio padrão relativos (RSD) menores que 5,1%.

#### 4. CONCLUSÕES

O método de digestão desenvolvido mostrou ser simples, pois utiliza pouca quantidade de reagente, sem a necessidade de adição adicional durante o processo de digestão, minimizando a possibilidade de perdas e/ou contaminação dos analitos e a obtenção de um método eficaz para a digestão de amostras de matrizes complexas, como a de biodiesel. Além de apresentar baixo custo, utiliza instrumentação comumente encontrada nos laboratórios de rotina. Certamente este método pode ser utilizado para o controle destes e outros metais em biodiesel e amostras de óleo vegetal.

#### 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 BIBLIOGRÁFICAS

1 LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Brasil, Vol. 32, n.º. 6, 1596-1608, 2009.

2 LEPRI, F.G, CHAVES, E.S.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; CURTIUS, A.J.; OLIVEIRA, L.C.C.; CAMPOS, R.C. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques – A Review. **App. Spectrosc Rev.** Philadelphia, Vol. 46, 175-206, 2011.

3 CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; CURTIUS, A. J. 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.