



REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE SÓDIO, POTÁSSIO E CÁLCIO EM BIODIESEL POR FOTOMETRIA DE CHAMA¹

VANDERLANDIO SOARES LIMA², DANILO LUIZ FLUMIGNAN³

¹Apresentado no 7º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP: 29 de novembro a 02 de dezembro de 2016 - Matão-SP, Brasil

²Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis, IFSP, Câmpus Matão, vanderlandio_lima@hotmail.com.

³Professor EBTT, IFSP, Câmpus Matão, flumignan@ifsp.edu.br

RESUMO: O processo de produção de biodiesel pode originar a ocorrência de vários metais oriundos do catalisador e da água de lavagem durante a sua produção. Estes metais, provenientes do processo de transesterificação, conseqüentemente farão parte da composição final de biodiesel. Os processos catalíticos aplicados na transesterificação geralmente usam catalisadores alcalinos (hidróxidos de sódio ou de potássio), devido à sua grande velocidade reacional e baixo custo relativo. O objetivo geral desse trabalho é aplicar o método analítico baseado na fotometria de chama como meio alternativo para análise multielementar quantitativa dos teores de sódio, potássio e cálcio em biodiesel. Os resultados indicam que a determinação de sódio, potássio e cálcio no biodiesel por fotometria de chama é confiável, simples e de baixo custo, tornando-se uma importante opção para os pequenos produtores de biodiesel, o qual têm um modesto recurso financeiro. Com isso pretende-se agregar valores de sustentabilidade à cadeia brasileira de biocombustíveis além de baixar o custo do processo de quantificação destes contaminantes, principalmente, em unidades de processamento de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Fotometria de chama. Cálcio. Sódio. Potássio.

DEVELOPMENT AND EVALUATION OF ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF SODIUM CONTENT, POTASSIUM AND CALCIUM IN BIODIESEL IN FLAME PHOTOMETRY.

ABSTRACT: The biodiesel production process can lead to the occurrence of several metals coming from the soil and water during development. These metals from the transesterification process consequently will form part of the final biodiesel composition. Catalytic processes typically present in the transesterification catalysts using alkali (sodium or potassium hydroxides) due to its high reaction speed and relative low cost. The aim of this study is to verify the analytical method based on flame photometry as an alternative means for quantitative multielementar analysis of levels of sodium, potassium and calcium in biodiesel. The results indicate that the sodium, potassium and calcium determinations in biodiesel by flame photometry is reliable, simple and low cost, making an important option for small producers which has a modest financial resources. This intended to add value to the sustainability Brazilian chain biofuels in addition to lowering the cost of process quantification of these contaminants, especially in biodiesel processing units.

KEYWORDS: Biodiesel. Flame photometry. Calcium. Sodium. Potassium.

INTRODUÇÃO:

No Brasil, como consequência do aquecimento global e a escassez do petróleo, faz com que busquemos outras alternativas energéticas em busca de soluções que possam minimizar O aquecimento do planeta, uma dessas é a produção de biocombustíveis, produzidos a partir de fontes renováveis (NODARI, 2010).

O biodiesel é fabricado não somente do óleo de sementes, como também pela gordura animal e óleos residuais de fritura, ou seja, uma fonte de energia renovável obtida

a partir de produtos que não sofrem tantas variações de preços como o petróleo de origem fóssil. (KNOTHE, et al 2006). Este biocombustível pode ser produzido por meio de vários processos: hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação), esterificação e transesterificação, entre outros.

Normalmente os metais que são monitorados no biodiesel são sódio, potássio, cálcio e magnésio, esses metais são determinados em amostras de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos de acordo com as normas EN 14108, EN 14109 e/ou ABNT NBR 15556 que consistem na diluição com vários tipos de solventes e determinados pelo método de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (JESUS, 2008).

A fotometria de chama é uma técnica simples e de baixo custo, geralmente utilizada para determinação de Ca, K, Li e Na em diversos tipos de amostras (OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004). O objetivo do trabalho foi desenvolver um método analítico, simples e de baixo custo para a determinação de sódio, potássio e cálcio em biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS:

O trabalho foi conduzido no laboratório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Matão, SP. Para a determinação de Sódio, Potássio e Cálcio, foram preparadas soluções alcoólicas de calibração a partir de uma solução padrão multielementar para ICP de 100 mg/L (Marca Sigma-Aldrich, lote: BCBH5213V), com certificado de material de referência de acordo com ISO/IEC 17025 e ISO Guide 34.

O fotômetro de chama utilizado no experimento da marca Digimed[®], modelo DM – 63 com leitura simultânea dos elementos, calibração automática para cinco pontos, resolução de 0,1, linearidade menor que 2%, gás GLP como combustível e ar como comburente.

Foram preparadas soluções de trabalho com concentrações de 1,0 ppm, 2,0 ppm, 4,0 ppm e 5,0 ppm, em que, a partir dessas soluções foi realizada a curva analítica de calibração do fotômetro de chama. Na sequência foram realizadas as leituras das amostras de biodiesel comerciais no aparelho em triplicadas e calculado a média das leituras.

Para a preparação da amostra, foram pesados 5 gramas de biodiesel num balão volumétrico de 50 mL e em seguida completados até o menisco com etanol absoluto da marca Tedia, e em seguidas levadas até o fotômetro de chama para serem analisadas.

Todas as soluções e as amostras foram preparadas com elevado grau de pureza, sendo diluídas em etanol, (ethyl alcohol, Marca Tedia) com uma pureza de 99,7%.

Para verificação do método analítico, foram realizadas análises em duas amostras de biodiesel com certificado de material de referência, num total de cinco leituras em cada amostra.

Os resultados obtidos foram submetidos a testes estatísticos (Teste T de Student e Teste F com nível de confiança de 95%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises das amostras comerciais de biodiesel mostraram-se dentro das especificações (Tabela 1). O cálcio foi o elemento com maior concentração nas 23 amostras analisadas, com valor de $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, enquanto as concentrações de sódio e potássio foram em torno de 0,1 a $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O sódio foi detectado na maioria das amostras mostrando que o catalisador usado na obtenção do biodiesel provavelmente foi o hidróxido de sódio (NaOH). O potássio não foi detectado em nenhuma amostra analisada.

Com os valores obtidos nas leituras das amostras de MRC de biodiesel de soja e sebo, foi realizado dois testes estatísticos (teste T Student e teste F), com nível de confiança de 95% para verificar se o método proposto pode ser utilizado para determinar os elementos sódio, potássio e cálcio como proposto no projeto.

Os resultados obtidos para o elemento sódio no MRC de biodiesel de soja mostraram que não há diferenças significativas entre os valores. Os valores obtidos para o $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 0,31 e 2,01, respectivamente, enquanto para os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram 0,0 e 0,198, respectivamente. Para o elemento potássio no MRC de biodiesel de Soja, os resultados mostraram que não há diferenças significativas entre os valores. Os valores para o $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 1,34 e 2,01, respectivamente, enquanto os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram de 0,0 e 0,198 respectivamente. Para o elemento cálcio no MRC de biodiesel de soja, os resultados mostraram que não há diferenças significativas entre os valores. Os valores para $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 1,17 e 2,01, respectivamente, enquanto os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram de 0,0 e 0,198 respectivamente.

Tabela 1 - Amostras de biodiesel comercial.

	Na (mg.kg ⁻¹)	K (mg.kg ⁻¹)	Ca (mg.kg ⁻¹)
LEITURA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA
Amostra 1	0,1 ± 0,00	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 2	0,1 ± 0,00	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 3	0,2 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 4	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 5	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
BRANCO	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
PADRÃO (2 ppm)	2,1 ± 0,05	2,3 ± 0,06	2,2 ± 0,00
Amostra 6	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 7	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 8	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,10
Amostra 9	0,2 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 10	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
BRANCO	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
PADRÃO (4 ppm)	4,0 ± 0,05	4,2 ± 0,06	4,0 ± 0,05
Amostra 11	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 12	0,0 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 13	0,0 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 14	0,2 ± 0,06	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 15	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
BRANCO	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
PADRÃO (2 ppm)	2,1 ± 0,05	2,0 ± 0,05	2,1 ± 0,05
Amostra 16	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 17	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 18	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 19	2,0 ± 0,06	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 20	2,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
BRANCO	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	0,1 ± 0,05
PADRÃO (2 ppm)	2,1 ± 0,05	2,1 ± 0,05	2,1 ± 0,05
Amostra 21	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	1,0 ± 0,05
Amostra 22	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
Amostra 23	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
BRANCO	0,1 ± 0,05	0,0 ± 0,00	0,1 ± 0,05
PADRÃO (4 ppm)	4,1 ± 0,05	4,0 ± 0,00	4,1 ± 0,00

Os resultados obtidos para o elemento sódio no MRC de biodiesel de sebo mostraram que há diferenças significativas entre os valores. Os valores para $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 15,65 e 2,01, respectivamente, enquanto os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram 0,0 e 0,198, respectivamente.

Tabela 2 - Valores obtidos para o MRC de Biodiesel de Soja

AMOSTRA DE MRC DE BIODIESEL DE SOJA CERTIFICADO						
ELEMENTO	Na mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Soja (ppm)	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,04
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Padrão (5 ppm)	5,1	5,0	5,0	5,1	5,1	5,06
Valores de informação do MRC para o Sódio						(<0,07)
ELEMENTO	K mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Soja (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,02
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Padrão (5 ppm)	5,0	5,0	5,1	5,0	5,1	5,04
Valores de Informação do MRC para o Potássio						(<0,1)
ELEMENTO	Ca mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Soja (ppm)	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,08
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Padrão (5 ppm)	5,1	5,0	5,1	5,2	5,1	5,1
Valores de Informação do MRC para o Cálcio						0,5

Para o elemento potássio no MRC de biodiesel de sebo, os resultados mostraram que não há diferenças significativas entre os valores. Os valores para $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 1,34 e 2,01, respectivamente, enquanto os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram de 0,0 e 0,198 respectivamente. Para o elemento cálcio no MRC de biodiesel de sebo, os resultados mostraram que não há diferenças significativas entre os valores. Os valores para $T_{\text{calculado}}$ e T_{tabelado} foram de 0,0 e 2,01 respectivamente, enquanto os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foram de 0,0 e 0,198 respectivamente.

Tabela 3 - Valores obtidos para o MRC de Biodiesel de Sebo.

AMOSTRA DE BODIESEL SEBO CERTIFICADO						
ELEMENTO	Na mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Sebo (ppm)	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,02
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Padrão (4 ppm)	4,0	4,2	4,1	4,1	4,1	4,1
Valores de informação do MRC para o Sódio						($<0,9$)
ELEMENTO	K mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Sebo (ppm)	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,04
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0
Padrão (4 ppm)	4,0	4,0	4,1	4,1	4,0	4,04
Valores de Informação do MRC para o Potássio						($< 0,1$)
ELEMENTO	Ca mg.kg⁻¹					
Leitura	L1	L2	L3	L4	L5	MÉDIA
Amostra de Sebo (ppm)	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1
Branco (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Padrão (4 ppm)	4,1	4,2	4,1	4,1	4,2	4,14
Valores de Informação do MRC para o Cálcio						(0,1)

Desta forma, pode ser observado na validação que somente o elemento sódio no MRC de biodiesel de sebo foi que apresentou diferenças significativas entre os valores medidos e os valores informados no certificado do material de referência, devido a uma possível contaminação do material durante a leitura ou até mesmo ao tempo de exposição na bancada, tendo em vista que o elemento Sódio é bem suscetível a contaminação durante o seu manuseio.

5 CONCLUSÃO:

Os resultados indicam que a determinação de sódio, potássio e cálcio no biodiesel por fotometria de chama pode ser simples e relativamente uma técnica analítica barata, tornando-se uma importante opção para os pequenos produtores de biodiesel, o qual têm um modesto recurso financeiro. Além disso, o fato do método proposto utilizar o etanol como solvente de diluição no preparo de amostra também contribui para a diminuição dos custos da análise. Esta diluição na otimização do método é importante para buscar uma melhor resposta do equipamento, pois a viscosidade do biodiesel, devido a tamanho de suas moléculas, pode causar interferência na aspiração da amostra e, portanto, implicar em um erro analítico.

REFERÊNCIAS:

JESUS, A. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama.** 2008. 49 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

KNOTHE, G. Introdução. In: KNOTHE, G.; GERPEN J. V; KRAHL, J.; RAMOS L. P. **Manual de biodiesel.** São Paulo: Blucher, 2006. cap. 1, p.1-4.

NODARI, R. O. Sobre os biocombustíveis: impactos, benefícios e alternativas. In: FERREIRA, H. S.; LEITE, J. R. M. **Biocombustíveis fonte de energia sustentável?** Considerações jurídicas, técnicas e éticas. São Paulo: Saraiva, 2010, p. 51-90.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004.