

**Lígia Claudia Castro de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BIODIESEL  
POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós -  
graduação em Química do Departamento de  
Química da PUC - Rio como parte dos requisitos  
parciais para obtenção do título de Doutor em  
Química.

Orientador: Reinaldo Calixto de Campos  
Co-Orientador: Vanderléa de Souza  
Co-Orientador: Mariana Antunes Vieira

Rio de janeiro, fevereiro de 2011

**Lígia Claudia Castro de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BIODIESEL  
POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do  
título de Doutora em Química Analítica pelo Programa de  
Pós - Graduação em Química da PUC - Rio. Aprovada pela  
Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Reinaldo Calixto de Campos**

Orientador  
Departamento de Química – PUC –Rio

**Profª. Vanderléa de Souza**

Co-Orientadora  
Inmetro – Rio

**Profª. Mariana Antunes Vieira**

Co-Orientadora  
Instituto de Química e Geociências – UFPel

**Profª. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre**

Departamento de Química – PUC –Rio

**Prof. Ricardo Erthal Santelli**

Instituto de Química – UFRJ

**Prof. Anderson Schwingel Ribeiro**

Instituto de Química e Geociências - UFPel

**Profª. Akie Kawakami Avila**

Instituto de Tecnologia em Imunobiológicos, Biomanguinhos

**Profº José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico e Científico – PUC-Rio

Rio de janeiro, 25 de fevereiro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Lígia Claudia Castro de Oliveira**

Graduou-se em Química na Universidade Federal do Ceará (UFC) em 2001. Desenvolveu projeto na área de Oceanografia Química na análise de nutrientes em água do mar. Obteve o grau de Mestre em Geologia Ambiental pela UFC em 2004. Desenvolveu projeto junto a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na área de Geoquímica dos solos de manguezais contaminados por petróleo e posteriormente, no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO desenvolveu metodologias analíticas para determinação de chumbo, níquel e cobre em liga de cobre pela técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - MS) e implantou metodologias para determinação de metais e fósforo em biodiesel pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Oliveira, Lígia Claudia Castro de

Desenvolvimento e avaliação de métodos para a determinação de elementos-traço em biodiesel por espectrometria atômica / Lígia Claudia Castro de Oliveira; orientador: Reinaldo Calixto de Campos; co-orientadores: Vanderléa de Souza, Mariana Antunes Vieira – 2011.

176 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Metais. 3. Biodiesel. 4. Óleo vegetal. 5. LS-F AAS. 6. GF AAS. 7. HR-CS F AAS. 8. ABNT NBR 15556. I. Campos. Reinaldo Calixto de. II.

Ao meu marido, Francisco Alixandre Ávila Rodrigues, pelo amor, apoio,  
dedicação, estímulo e confiança.

## Agradecimentos

Ao meu DEUS e NOSSA SENHORA DE FÁTIMA, por cada dia vivido e obstáculos vencidos.

À minha família, pelo carinho e incentivo de todos os dias, em especial ao meu marido Alixandre, pela total compreensão de todos os momentos que passei ausente.

A todos os professores e ao corpo de funcionários do curso de Pós-Graduação em Química Analítica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em especial a todos do Laboratório de Absorção Atômica, pela essencial ajuda nas análises e pelos momentos agradáveis.

Ao Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro, em especial a equipe do Laboratório de Motores e Combustível – Lamoc, pela oportunidade, ajuda e amostras de biodiesel gentilmente cedidas.

A Petrobrás pelas amostras de biodiesel gentilmente cedidas.

À minha amiga Rachel pela ajuda sempre tão prestativa e competente.

Aos meus orientadores Reinaldo, Mariana e Vanderléa, pela paciência, compreensão e dedicação.

À banca examinadora pela participação.

E a todos que, de algum modo, tenham contribuído com esse trabalho.

## Resumo

Oliveira, Ligia Claudia Castro; Campos, Reinaldo Calixto. **Desenvolvimento e avaliação de métodos para a determinação de elementos-traço em biodiesel por espectrometria atômica**. Rio de Janeiro, 2011, 176 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A determinação de Na, K, Ca e Mg é parte da caracterização do biodiesel puro (B100) ou misturas com diesel de petróleo (B2, B5, B10, etc). A determinação desses elementos é necessária, pois a sua presença acima de certos níveis pode alterar as características de uso do produto. Desta forma, são apresentados nesta tese os estudos de otimização e validação que deram suporte à elaboração da norma ABNT NBR 15556, e também a comparação do desempenho de técnicas analíticas como a LS F AAS e HR-CS AAS na aplicação desta norma para a determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel. Uma vez que outros elementos provavelmente virão a fazer parte daqueles cuja determinação será necessária para caracterização do biodiesel, é aqui também apresentado o desenvolvimento de métodos para a determinação de As e Si em óleos vegetais e biodiesel. Assim, neste trabalho, ficou comprovado que Na, K, Ca e Mg podem ser determinados em biodiesel obtidos de diferentes matérias-primas pela técnica de F AAS, com limites de detecção adequados para a sua caracterização de acordo com a legislação vigente. No caso do As, o método proposto para a determinação em amostras de óleo vegetal e biodiesel por GF AAS é simples, rápido, preciso e adequado para os limites esperados da legislação brasileira. As amostras, preparadas como uma solução de três componentes com solução de ácido nítrico e propanol-1, mostraram boa estabilidade, o que permitiu a automação do procedimento pelo uso de amostradores automáticos. Para o Si, os resultados indicam que é possível realizar a determinação em amostras de óleo vegetal e de biodiesel usando a técnica de HR-CS F AAS, após uma simples diluição da amostra com xileno, utilizando-se calibração externa com soluções de calibração preparadas em solução de óleo de base em xileno, para ajuste de viscosidade.

## Palavras-chave

Metais; biodiesel; óleo vegetal; LS-F AAS; GF AAS; HR-CS F AAS; ABNT NBR 15556.

## Abstract

Oliveira, Ligia Claudia Castro; Campos, Reinaldo Calixto (Advisor). **Evaluation of methods for the determination of trace elements in biodiesel by atomic spectrometry**. Rio de Janeiro, 2011, 176 p. DSc. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The determination of Na, K, Mg and Ca is part of pure biodiesel (B100) or petroleum diesel blends (B2, B5, B10 etc) characterization. Thus, the determination of these elements is necessary, since their presence above certain levels can change the characteristics of use of the product. This thesis presents optimization and validation studies that support the ABNT NBR 15556, and also the comparison of the performance of LS F AAS and HR-CS AAS in applying this norm for the determination of Na, K, Mg and Ca in biodiesel. Since other factors are likely to become required determinations in biodiesel characterization, this study also presents methods developed for the determination of As and Si in vegetable oils and biodiesel. This study confirmed that Na, K, Mg and Ca can be determined in biodiesel samples obtained from different origins by F AAS, with adequate limits of detection for their characterization according to the current legislation. The proposed method for the determination of As in vegetable oil and biodiesel samples by GF AAS is simple, quick, precise and adequate for the expected limits in Brazilian legislation. The samples, prepared as a three-component solution, in a 1-propanol and nitric acid solution, showed good stability, allowing the automation of the procedure by use of automatic samplers. Low volatile and toxicity solvents were used, allowing external calibration to be performed with standard inorganic or organometallic As solutions. For Si, results indicate that it is possible to perform this elements determination in vegetable oil and biodiesel by HR-CS F AAS, after simple sample dilution with xylene, using external calibration with calibration solutions prepared in a base oil in xylene solution, for viscosity adjustment.

## Key-words

Metals; biodiesel; vegetable oil; LS-F AAS; GF AAS; HR-CS F AAS; ABNT NBR 15556.

## Sumário

1. Introdução	17
1.1 Apresentação do problema	17
1.2. Determinação de elementos traço em biodiesel	18
1.2.1. Decomposição por via seca e úmida	19
1.2.2. Análise direta	20
1.2.3. Diluição da amostra	21
1.2.4. Emulsificação e Microemulsificação	22
1.2.5. Extração	26
2. Objetivo geral	28
2.1. Objetivos específicos	28
3. Resultados e Discussão	29
3.1. Estudos de suporte ao desenvolvimento da norma ABNT NBR 15556 para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por LS F AAS e HR-CS AAS	29
3.1.1. Experimental	30
3.1.1.1. Instrumentação	30
3.1.1.2. Materiais, reagentes, soluções e amostras	31
3.1.1.3. Procedimento	32
3.1.2. Resultados e discussão da determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por LS F AAS e HR-CS AAS	33
3.1.2.1. Ajuste da viscosidade das soluções de calibração com óleo mineral	33
3.1.2.2. Otimização dos parâmetros instrumentais	34
3.1.2.3. Calibração	41
3.1.2.4. Estudos de estabilidade	44
3.1.2.5. Estudos de exatidão para a determinação de Ca e Mg	46
3.1.2.6. Parâmetros de mérito e de precisão	47



3.2. Determinação de As em óleo vegetal e biodiesel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)	58
3.2.1. Parte experimental	59
3.2.1.1. Instrumentação	59
3.2.1.2. Materiais, reagentes, soluções e amostras	59
3.2.1.3. Procedimentos	60
3.2.2. Resultados e discussão da determinação de As em amostras de biodiesel por GF AAS	60
3.2.2.1. Otimização do programa de temperatura	60
3.2.2.2. Estabilidade	62
3.2.2.3. Parâmetros analíticos de mérito e análise das amostras	63
3.3. Determinação de Si em óleo vegetal e biodiesel por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	67
3.3.1. Seção experimental	68
3.3.1.1. Instrumentação	68
3.3.1.2. Materiais, reagentes, soluções e amostras	69
3.3.1.3. Procedimento analítico	69
3.3.2. Resultados e discussão da determinação de Si em amostras de biodiesel por HR-CS AAS	69
3.3.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais	69
3.3.2.2. Estudos de calibração	71
3.3.2.3. Parâmetros de mérito	73
4. Estimativa de incerteza de medição na determinação de elementos-traço em biodiesel por espectrometria de absorção atômica	75
4.1 Fontes de incerteza	78
4.2 Quantificando os componentes de incerteza de medição na determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica	78
4.2.1 Incerteza associada à repetitividade	79
4.2.2 Incerteza associada à curva de calibração	80
4.2.3 Incerteza associada ao preparo das soluções	81
4.2.4 Incerteza combinada	81

5. Conclusões	87
6. Referências bibliográficas	89
7. Apêndices	95

## Lista de Figuras

Figura 1 - Viscosidade das soluções de óleo mineral em xileno em diferentes concentrações ( $\text{g L}^{-1}$ ).	33
Figura 2 - Gráficos de Pareto relativos à otimização da determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel por LS F AAS.	36
Figura 3 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Na em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas.	37
Figura 4 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de K em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas.	38
Figura 5 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Mg em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas.	39
Figura 6 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Ca em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas.	40
Figura 7 - Curvas de adição do analito e calibração externa em xileno obtidas usando LS F AAS.	42
Figura 8 - Curvas de adição do analito e calibração externa em xileno obtidas usando HR- CS F AAS.	43
Figura 9 - Estabilidade das amostras de biodiesel preparadas com catalisador de NaOH e KOH, respectivamente.	45
Figura 10 - Estabilidade das amostras de biodiesel preparadas com catalisador de NaOH e KOH, respectivamente usando microemulsão.	45
Figura 11 - Determinação de Ca em diferentes amostras de biodiesel pelo procedimento proposto pelas normas (■) NBR 15556 e (■) EN 14538.	46

Figura 12 - Determinação de Mg em diferentes amostras de biodiesel pelo procedimento proposto pelas normas (■) NBR 15556 e (■) EN 14538.	47
Figura 13 – Ajuste do perfil espectral da linha de absorção da fonte primária, promovido pelo HR-CS F AAS para o Na e K.	48
Figura 14 – Ajuste do perfil espectral da linha de absorção da fonte primária, promovido pelo HR-CS F AAS para o Mg e Ca.	48
Figura 15 - Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 6ª edição.	54
Figura 16 - Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 6ª edição.	54
Figura 17 - Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 6ª edição.	55
Figura 18 – Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 6ª edição.	55
Figura 19 – Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 7ª edição.	56
Figura 20 - Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 7ª edição.	56
Figura 21 - Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 7ª edição.	57
Figura 22 - Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 7ª edição.	57
Figura 23 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para As, usando Pd como modificador e amostras preparadas como microemulsões (fator de diluição de 10x).	61

Figura 24 – Estabilidade do As ( $100 \text{ ng mL}^{-1}$ ) no branco e microemulsões das amostras de óleo vegetal ou biodiesel (diluída 100 x).	62
Figura 25 – Viscosidade da solução de calibração em função da concentração de óleo mineral em xileno.	70
Figura 26 - Curvas de adição de analito para amostras de óleo vegetal em comparação à curva de (+) calibração externa.	71
Figura 27 - Curvas de adição de analito para amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas em comparação à curva de (+) calibração externa.	72
Figura 28 - O processo de estimativa da incerteza.	77
Figura 29 - Diagrama de causa e efeito relativo ao método desenvolvido para a determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por espectrometria de absorção atômica.	78
Figura 30 - Esquema simplificado do procedimento da determinação de elementos-traço em biodiesel.	79
Figura 31 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Na em biodiesel avaliada em diferentes concentrações.	82
Figura 32 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de K em biodiesel avaliada em diferentes concentrações.	83
Figura 33 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Mg em biodiesel avaliada em diferentes concentrações.	84
Figura 34 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Ca em biodiesel avaliada em diferentes concentrações.	85

## Lista de tabelas

Tabela 1- Parâmetros instrumentais para determinação de Na, K, Mg e Ca por LS F AAS e HR- CS F AAS.	31
Tabela 2- Viscosidade das soluções de amostra de biodiesel de diferentes origens diluída em xileno (aproximadamente 1g + 9 mL).	32
Tabela 3- Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial $3^3$ .	35
Tabela 4 - Inclinações das curvas de adição de analito para amostras de biodiesel obtidas pela a técnica de LS F AAS acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.	42
Tabela 5 - Inclinações das curvas de adição de analito para amostras de biodiesel obtidas pela a técnica de HR-CS F AAS acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.	43
Tabela 6 - Parâmetros de mérito obtidos para as técnicas de HR-CS F AAS e LS F AAS na determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel.	49
Tabela 7 - Repetitividade e precisão intermediária na determinação de Na, K, Mg e Ca, em $\text{mg L}^{-1}$ obtidas por HR-CS F AAS e LS F AAS, em amostras de biodiesel (n=5), pela norma NBR 15556.	50
Tabela 8 - Concentrações de Na, K, Mg e Ca, em $\text{mg L}^{-1}$ , com seus respectivos desvios padrão, obtidas por HR-CS F AAS e LS F AAS, em amostras de biodiesel (n=3).	51
Tabela 9 - Concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Na, K, Mg e Ca, com seus respectivos desvios padrão, obtidas por HR-CS F AAS em amostras de biodiesel (n=5), enriquecidas com 2 e 3 $\text{mg L}^{-1}$ , utilizando-se a norma NBR 15556.	51
Tabela 10 - Concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Na, K, Mg e Ca, com seus respectivos desvios padrão, obtidas por LS F AAS em amostras de biodiesel (n=5), enriquecidas com 2 e 3 $\text{mg L}^{-1}$ , utilizando-se a norma NBR 15556.	52
Tabela 11 - Resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 6ª edição acompanhados de seus respectivos desvios padrão.	53

Tabela 12 - Resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 7ª edição acompanhados de seus respectivos desvios padrão.	53
Tabela 13 - Programa de temperatura para a determinação de As em amostras de óleo vegetal e biodiesel.	61
Tabela 14 - Inclinação das curvas de adição de analito e viscosidades obtidas para amostras de óleo vegetal e biodiesel, preparadas como microemulsões, com fator de diluição de 10x.	63
Tabela 15 - Inclinações e parâmetros de mérito relativo às curvas de calibração de adição de analito para amostras de óleo vegetal e biodiesel, preparadas como microemulsão, com fator de diluição de 100x.	65
Tabela 16 - Medidas das concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ; $n=3$ ) de As, com seus respectivos desvios padrão, em soluções de amostras de óleo vegetal e biodiesel após adição de 50 e 150 $\text{ng mL}^{-1}$ , por GF AAS.	66
Tabela 17 - Parâmetros instrumentais para a determinação de Si em biodiesel e óleo vegetal por HR-CS F AAS.	68
Tabela 18 - Inclinações e interceptos com respectivos desvios padrão das curvas de calibração de Si externa e de adição de analito em amostras de óleo vegetal e biodiesel.	72
Tabela 19 - Medidas de concentração de Si organometálico em óleo vegetal e biodiesel depois da adição de 3 e 5 $\text{mg L}^{-1}$ na amostra original por HR- CS F AAS ( $n=3$ ) e seus respectivos desvios padrão.	73
Tabela 20 - Parâmetros de mérito.	74
Tabela 21 - Resultados da estimativa da incerteza da medição de Na em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.	82
Tabela 22 - Resultados da estimativa da incerteza da medição de K em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.	83
Tabela 23 - Resultados da estimativa da incerteza da medição de Mg em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.	84
Tabela 24 - Resultados da estimativa da incerteza da medição de Ca em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.	85

## Lista de abreviaturas

AAS - Espectrometria de absorção atômica.

ABNT / NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas / Norma brasileira.

CV – Coeficiente de variação.

EN - Norma européia.

ET AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

ETV-ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica.

ETV - Vaporização eletrotérmica.

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama.

F AES - Espectrometria de emissão atômica com chama.

F OES - Espectrometria de emissão óptica com chama.

FI-CV-AFS - Espectrometria de fluorescência atômica, com vapor frio e injeção de fluxo.

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

HR-CS AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

ICP - Plasma indutivamente acoplado.

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

LD - Limite de detecção.

LQ - Limite de quantificação.

LS AAS - Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha.

MRC - Material de referência certificado.

NIST – National Institute of Standards and technology.

RSD – Desvio padrão relativo.

SD - Desvio padrão.

UV - Ultra – Violeta.