

MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE Hg EM BIODIESEL POR GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR ACOPLADO A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

MEIBEL TEIXEIRA LISBOA¹; ELIÉZER QUADRO ORESTE²;
ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO²; MARIANA ANTUNES VIEIRA³

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), Universidade Federal de Pelotas

*meibellisboa@hotmail.com

³maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do uso da biomassa para produção de energia e apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo por não ser tóxico e ser proveniente de fontes renováveis, contribuindo na melhora da qualidade das emissões durante o processo de combustão. O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos vegetais e/ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, tendo como principal coproduto o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação, os mais utilizados são metanol e etanol, na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (LÔBO, 2009).

Para garantir a qualidade do biodiesel vendido nos postos atualmente na forma de B5, ou seja, 95% de diesel e 5% de biodiesel puro (B100) é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, os contaminantes podem estar presentes em maior ou menor quantidade (LÔBO, 2009).

A preocupação com o mercúrio (Hg) surge a partir dos efeitos que ele pode causar no meio ambiente ou ser humano (CLARKSON, 1993). O Hg é considerado um poluente global, porque o Hg⁰ é a forma predominante de Hg atmosférico (SCHROEDER, 1998). Ele pode ser transportado e depositado em locais distantes da sua fonte (JOHANSSON, 2001). Ao ser convertido em CH₃Hg⁺, sua forma mais tóxica, pode ser acumulado na cadeia alimentar, o que representa um risco para a saúde humana (CLARKSON, 1993). No biodiesel e seus coprodutos, dependendo do processo de catálise ou de purificação empregado, pode ocorrer à contaminação dos mesmos com o Hg. Embora a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) não estabeleça limites máximos de concentração para o Hg em biodiesel e seus coprodutos, é importante o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis para a quantificação de Hg nesta importante matriz.

A técnica de geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica (CV AAS) é relativamente simples e apresenta baixo custo, quando comparada com as demais técnicas analíticas, apresentando alta sensibilidade e ausência quase absoluta de interferências espectrais. Ela baseia-se na redução da forma iônica ou orgânica do Hg para a forma elementar (Hg²⁺ a Hg⁰) em meio ácido, na presença de um agente redutor adequado (SnCl₂ ou NaBH₄). (GUO, 2004; WELLS, 1999).

Como alternativa a utilização de agentes redutores, muitas vezes instáveis, surge o uso da radiação ultravioleta para redução de analitos através da técnica denominada de Geração Fotoquímica de Vapor (PVG). Esta técnica tem se mostrado uma opção mais simples e barata quando comparada a outras técnicas de geração química de vapor. As amostras e padrões são normalmente diluídos com ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácido fórmico, ácido acético, ácido malônico ou ácido propiônico) e são irradiadas com uma lâmpada UV. (HE, 2007). A radiação UV em contato com a solução forma alguns compostos intermediários (radicais OH^\cdot e O^\cdot) na presença de compostos orgânicos, formando radicais CO^\cdot e R^\cdot , que ajudam a promover a redução de outras espécies (SILVA, 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi de desenvolver um método utilizando a geração fotoquímica de vapor (PVG-CV AAS) para realizar a quantificação de Hg em amostras de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Todas as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica modelo AA-6300 (Shimadzu, Japão), equipado com uma lâmpada de cátodo oco de Hg e um corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério. O espectrômetro foi operado com comprimento de onda de 253,7 nm.

Um atomizador de tubo de quartzo (QTA) foi posicionado no caminho óptico do espectrômetro e mantido a temperatura ambiente. Argônio foi usado como gás carreador. Para avaliação do sinal, as medidas foram feitas em absorvância integrada em modo contínuo. O reator fotoquímico usado é constituído de uma lâmpada UV de baixa pressão de vapor de Hg e o caminho pelo qual as soluções passaram foi construído usando tubos de quartzo envolvendo a lâmpada. As soluções foram transportadas para o reator fotoquímico por uma bomba peristáltica com uma vazão constante de ar. A vazão de gás argônio foi controlada através de um fluxômetro.

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água deionizada. Uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Hg^{2+} foi preparada. Soluções de espécies orgânicas de Hg foram obtidas de forma similar, onde 1000 mg L^{-1} de CH_3Hg^+ e 400 mg L^{-1} de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ foram preparadas pela dissolução do sal de cloreto de metilmercúrio e cloreto de etilmercúrio, respectivamente. Também foram utilizados reagentes como etanol 99,5% (v/v) (Synth) que foi destilado em um sistema de destilação convencional e ácido fórmico 85,0% (v/v) (Synth).

Foram analisadas três amostras de biodiesel, provenientes de plantas produtoras do estado do Rio Grande do Sul. As amostras de biodiesel para análise foram preparadas pela adição de 11,8 mL de ácido fórmico (HCOOH) e avolumadas a 50 mL com álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) destilado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a obter as melhores condições de análise e o melhor sinal analítico, algumas condições para o sistema PVG-CV AAS foram avaliadas, como: concentração de HCOOH de 20% (v/v) e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de 76% (v/v), tempo

de exposição das soluções à radiação UV de 3,7 min, vazão do gás de arraste de 62,6 mL min⁻¹ e a massa da amostra utilizada de 2,0 g.

As curvas analíticas para Hg foram obtidas em uma faixa linear de 2,5 a 10,0 µg L⁻¹ e preparadas no mesmo meio de preparo das amostras (20% (v/v) de HCOOH e 76% (v/v) de álcool etílico) a fim de minimizar diferenças entre as soluções. O valor da inclinação da reta obtida, em L µg⁻¹, foi 0,0083 com boa linearidade (R>0,99). Os limites de detecção e quantificação, em µg L⁻¹, foram 0,07 e 0,23 respectivamente.

Com o objetivo de avaliar o comportamento do sistema PVG-CV AAS frente a diferentes espécies de Hg (Hg²⁺, CH₃Hg⁺ e CH₃CH₂Hg⁺) que podem estar presentes no biodiesel, foram construídas curvas de calibração para cada espécie de Hg e observado a resposta analítica com relação as inclinações obtidas e foi observado que para ambas as curvas, as inclinações obtidas foram muito semelhantes. Desta forma é possível utilizar uma curva usando o padrão inorgânico de Hg²⁺ para a calibração. O sistema apresentou uma boa sensibilidade tanto em meio alcoólico como em meio da matriz para a determinação de Hg total em biodiesel utilizando HCOOH e CH₃CH₂OH.

Como ainda não existe nenhum material de referência certificado para Hg em biodiesel, a exatidão do método foi avaliada através de testes de adição e recuperação. Para isto, fez-se a adição nas amostras, em três níveis de concentrações diferentes (3,0; 6,0 e 9,0 µg L⁻¹) das espécies diferentes espécies de Hg (Hg²⁺, CH₃Hg⁺ e CH₃CH₂Hg⁺) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos para os testes de adição e recuperação em amostras de biodiesel. Amostras preparadas em meio de 20,0% (v/v) HCOOH e 76,0% (v/v) de CH₃CH₂OH.

| Adições / µg L ⁻¹ | Valor encontrado/ µg L ⁻¹ | RSD (%) | Recuperação (%) |
|------------------------------|--------------------------------------|---------|-----------------|
| Biodiesel 1 | | | |
| S/ adição | <LD | - | - |
| 3,0 | 2,9932 ± 0,0006 | 1,5 | 99,8 |
| 6,0 | 5,9985 ± 0,0004 | 0,6 | 99,9 |
| 9,0 | 9,8158 ± 0,0005 | 0,5 | 109,0 |
| Biodiesel 2 | | | |
| S/ adição | <LD | - | - |
| 3,0 | 2,4358 ± 0,0004 | 1,1 | 81,2 |
| 6,0 | 6,0955 ± 0,0005 | 0,8 | 101,6 |
| 9,0 | 9,6340 ± 0,0006 | 0,7 | 107,0 |
| Biodiesel 3 | | | |
| S/ adição | <LD | - | - |
| 3,0 | 2,1813 ± 0,0003 | 0,9 | 72,7 |
| 6,0 | 6,6287 ± 0,0004 | 0,6 | 110,5 |
| 9,0 | 9,4765 ± 0,0010 | 1,1 | 105,3 |

De acordo com os resultados obtidos, as recuperações variaram entre 72,7 e 110,5%, com desvio-padrão relativo inferiores a 1,5%, apoiando a precisão e a exatidão do método desenvolvido. O baixo valor de recuperação para as amostras com a adição de 3 ppb das espécies de Hg pode ter ocorrido devido a forte coloração amarelada da amostra de biodiesel 3 em comparação com as demais, que sofreu influência no processo de redução em baixas concentrações das espécies de Hg. Este fato está de acordo com a literatura, que menciona que a

cor da solução é um fator importante e pode influenciar diretamente no processo de interação da luz com a amostra e redução (He, 2007).

Em ambas amostras de biodiesel analisadas, não foi detectado a presença de Hg.

4. CONCLUSÕES

O método de redução de Hg com radiação UV em um reator fotoquímico não requer um tratamento extensivo da amostra, elimina a necessidade de se usar agentes redutores que normalmente são instáveis e fornece limites de detecção comparáveis aos obtidos pelos métodos convencionais usados para determinar o mercúrio por geração de vapor, além de promover a química verde.

Embora as amostras de biodiesel analisadas não apresentassem concentrações mensuráveis de Hg, o método desenvolvido usando técnica de PVG- CV AAS apresenta adequada sensibilidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

CLARKSON, T. W. Mercury: major issues in environmental health, **Environmental Health Perspectives** v.100, p.31-38, 1993.

SCHROEDER, W. H.; MUNTH, J. Atmospheric mercury—an overview, **Atmospheric Environment**, v.32, p.809-822, 1998.

JOHANSSON, K.; BERGBACK, B.; TYLER, G. Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment, **Water Air Soil Pollut**, v.1, p.279-297, 2001.

GUO, X.; STURGEON, R. E.; MESTER, Z.; GARDNER, G. J. Vapor generation by UV irradiation for sample introductions with atomic spectrometry. **Analytical Chemistry** v. 76, p.2401-2405, 2004.

WELZ, B. and SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry, VCH, Weinheim, 3rd edition, 1999.

He, Y.; Hou, Xiandeng.; Zheng, Chengbin.; Sturgeon, R. E.; Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.388, p.769-774, 2007.

SILVA, C. S.; ORESTE, E. Q.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v27, p.689-694, 2012.

BENDICHO, C.; LAVILLA, I.; PEREIRA, F. P.; ROMERO, V. Green chemistry in analytical atomic spectrometry: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v27, p.1831-1857, 2012.