



# **Alternativas na Determinação de Metais e P em Biodiesel**

**Reinaldo Calixto de Campos**

**Departamento de Química, PUC-Rio**

**[rccampos@rdc.puc-rio.br](mailto:rccampos@rdc.puc-rio.br)**



# Metais e P em Biodiesel (procedimentos recomendados)

## Metais

Na: BS 14108: 2003 (AAS)

K: BS 14109:2003 (AAS)

Ca e Mg: BS 14538:2002 (ICP-OES)

## Fósforo

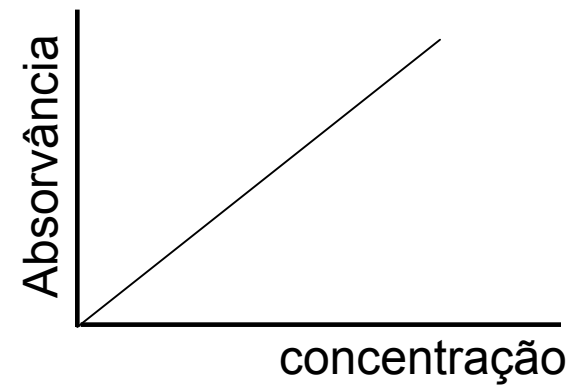
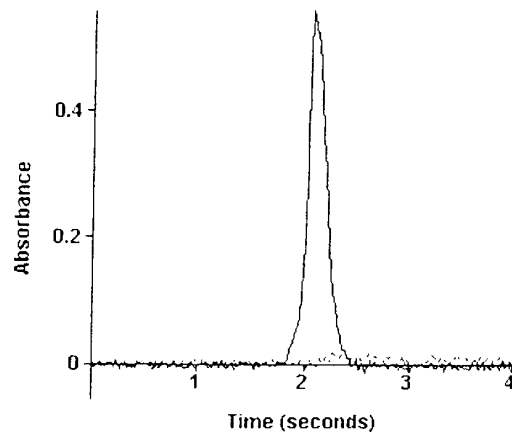
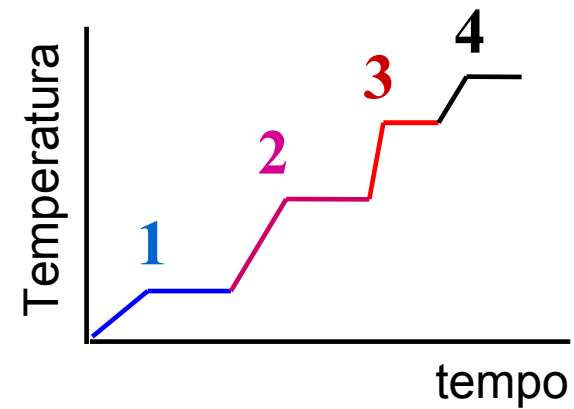
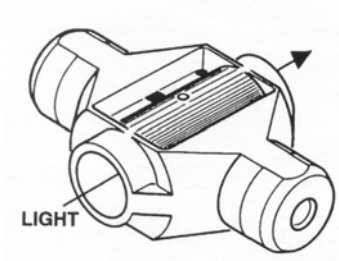
BS EN 14107:2003 (ICP-OES)

## Características gerais:

Diluição com xileno (querosene)

Callibração externa, padrões orgânicos

# Forno de Grafite (GFAAS): uma alternativa para P?





# Determinação de P em Biodiesel por GFAAS

## Parâmetros

Fonte: LCO

$\lambda = 213,6 \text{ nm}$

Volume de amostra: 20 microlitros.

Modificador:  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Volume de modificador: 10 microlitros.

Concentração do modificador: 1.500mg/L

Padrões: 10000 (inorgânico) e 100 (orgânico)  $\mu\text{g/ml}$

Biodiesel: 1+1 (xileno)

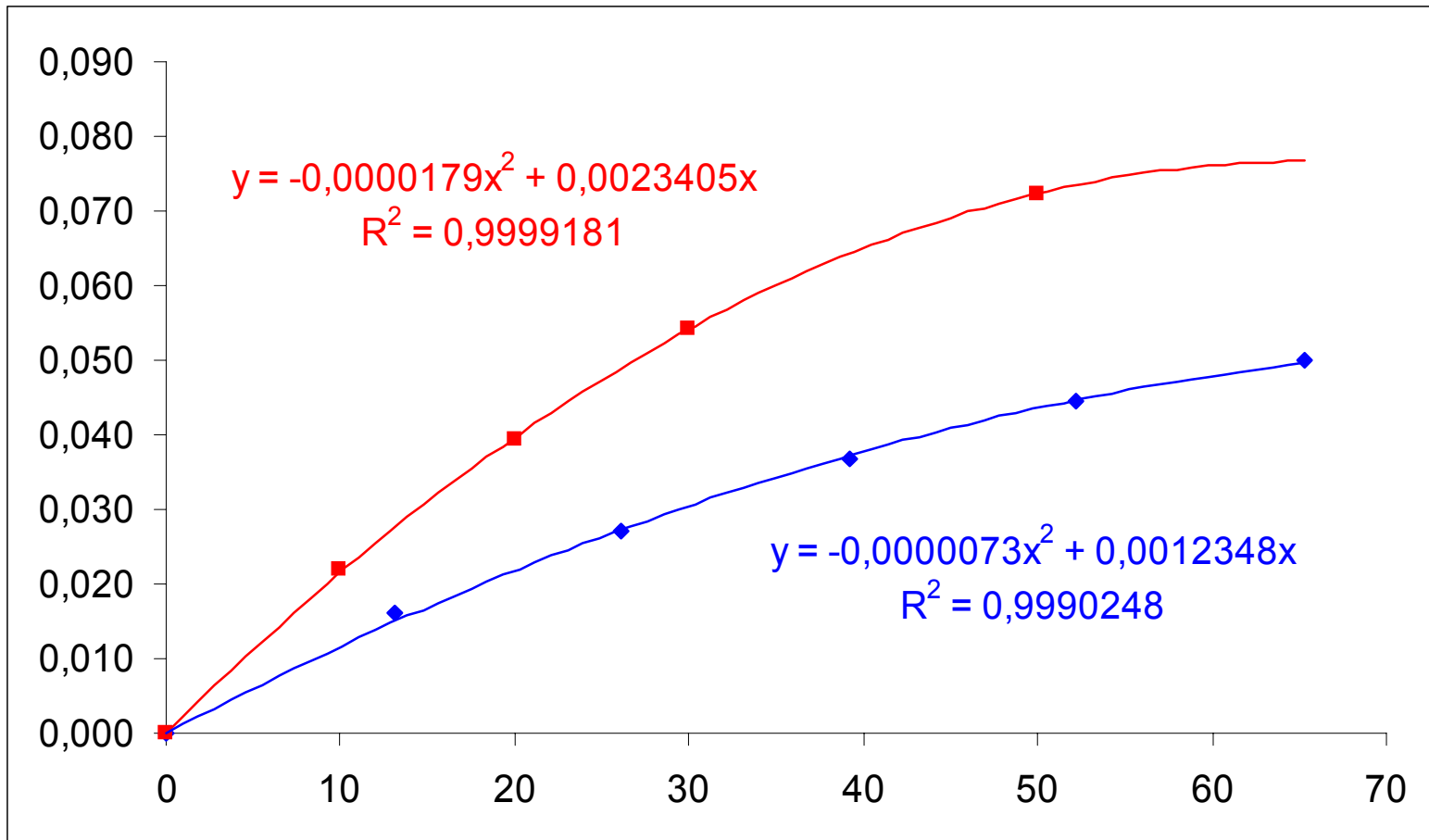
# Determinação de P em Biodiesel por GFAAS

## Programa de temperatura

Passo	Temp °C	Rampa °C/s	Hold s	Vazão ml/min
1*	95	5	15	250
2**	95	5	15	250
3	140	5	15	250
4	500	6	5	250
5	1300	250	20	250
6***	2500	2500	5	0
7	2650	500	4	250

# Determinação de P em Biodiesel por GFAAS

## Curvas analíticas



LOD=4 µg/ml, 3s

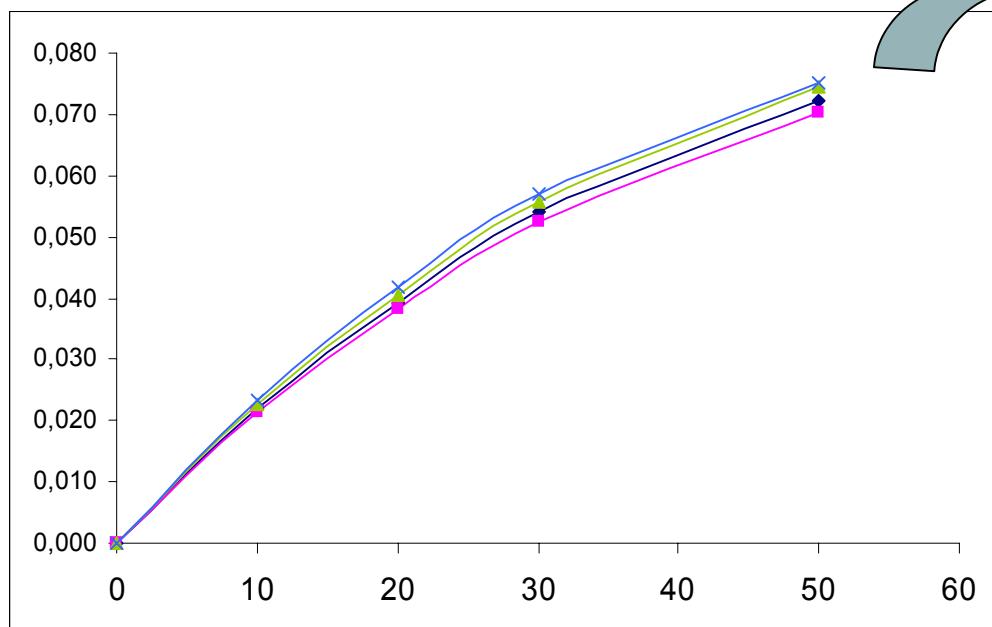
# Determinação de P em Biodiesel por GFAAS

## Curvas adição de analito (recuperação)

Amostra diluída 1+1 com xileno

Adição de padrão orgânico

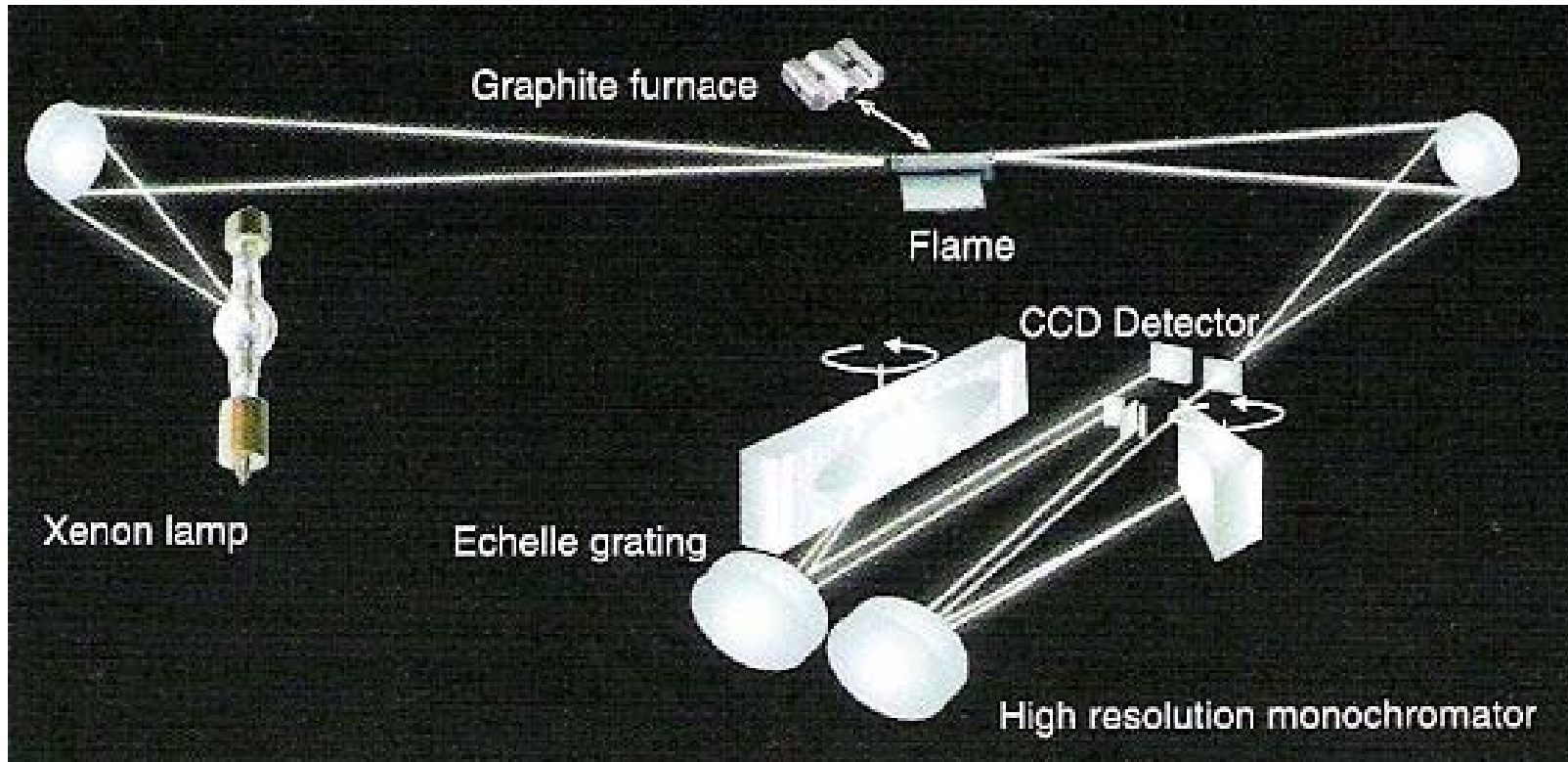
Equalização da matriz com óleo base



Diferentes  
origens

Amos- tra	GF AAS	ICP OES
1	<LOD	<LOD
2	<LOD	<LOD
3	<LOD	<LOD

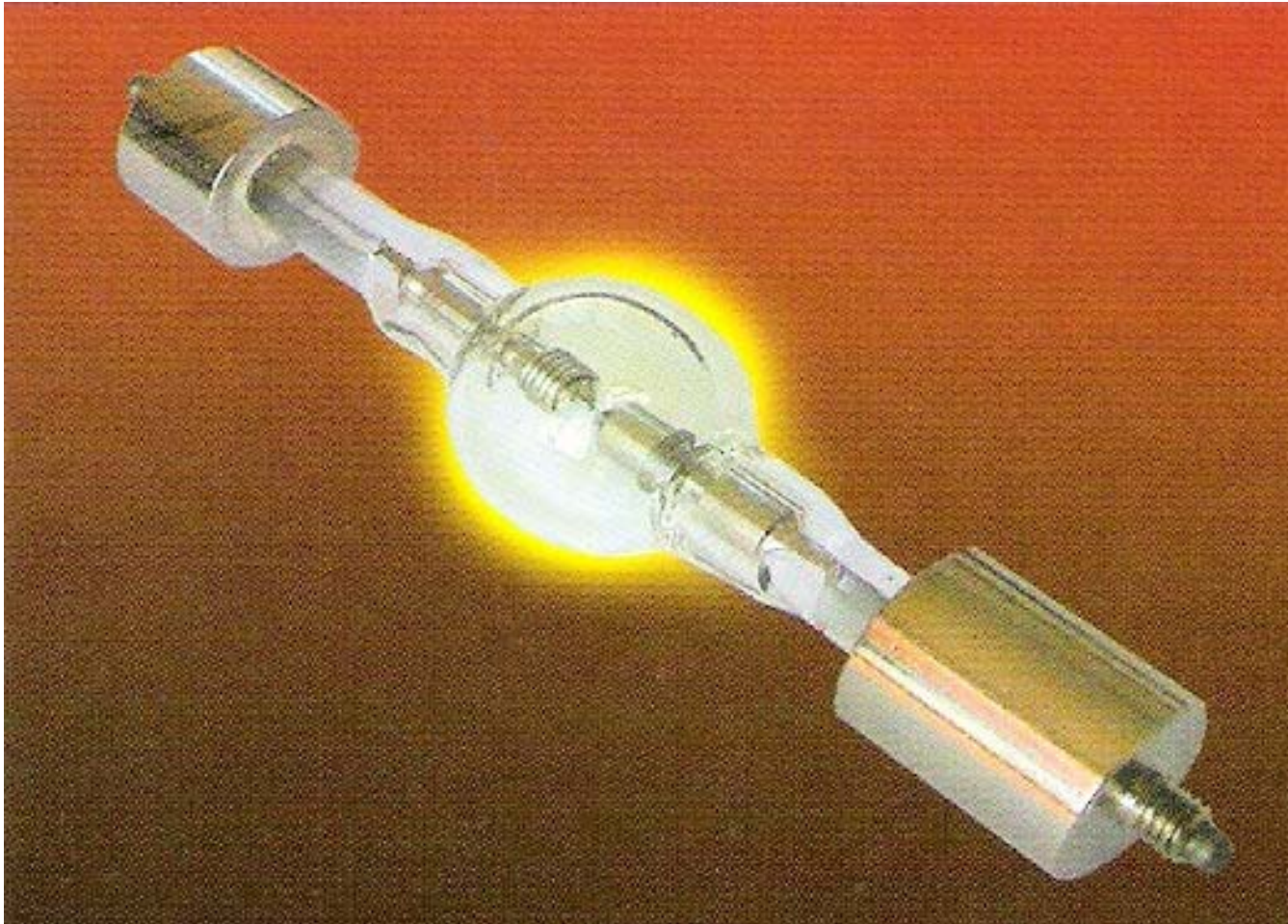
# Absorção Atômica com Fonte Contínua



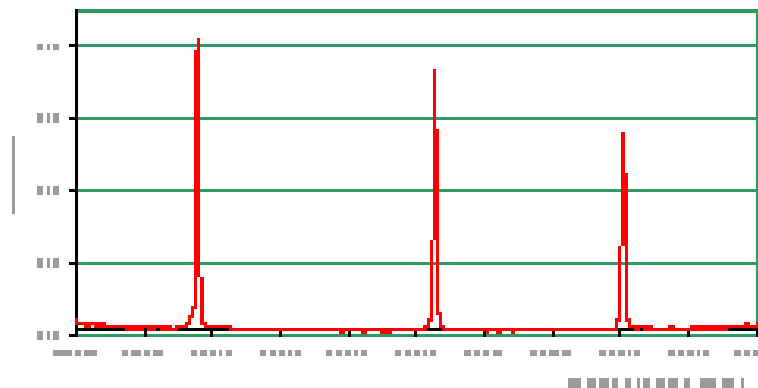
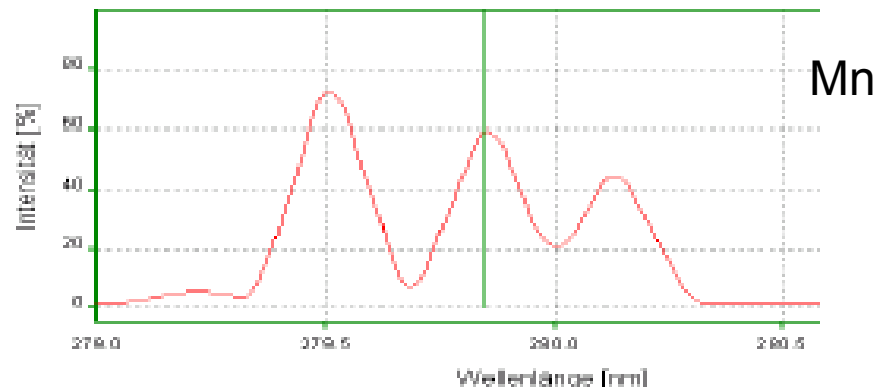
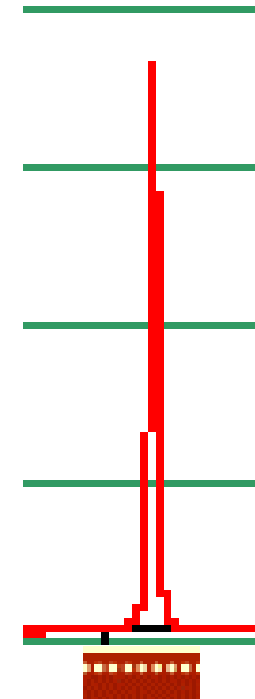
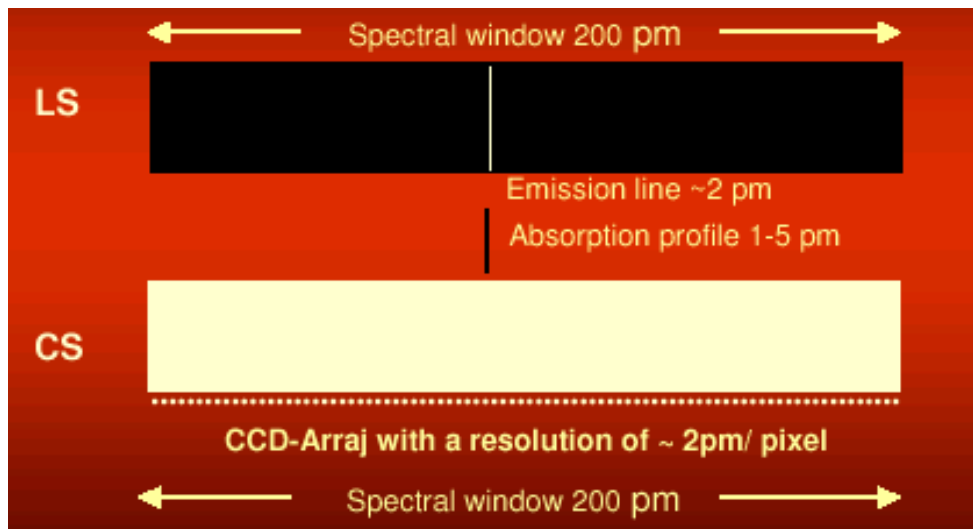
**Análise sequencial rápida  $\equiv$  ICP-OES  
e mais...**



# Absorção Atômica com Fonte Contínua



# Absorção Atômica com Fonte Contínua



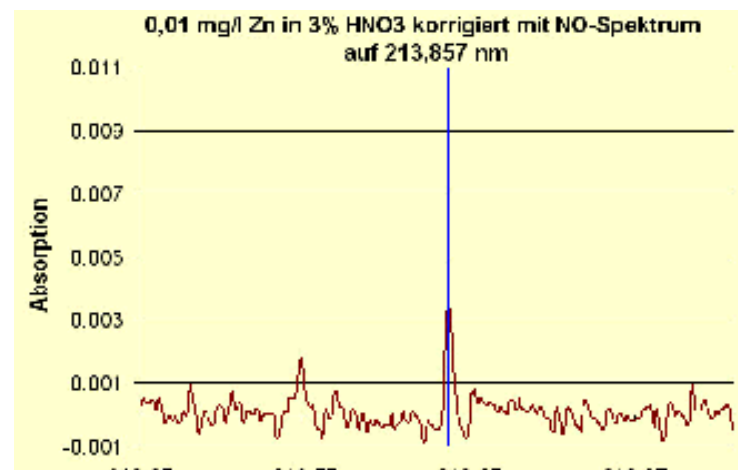
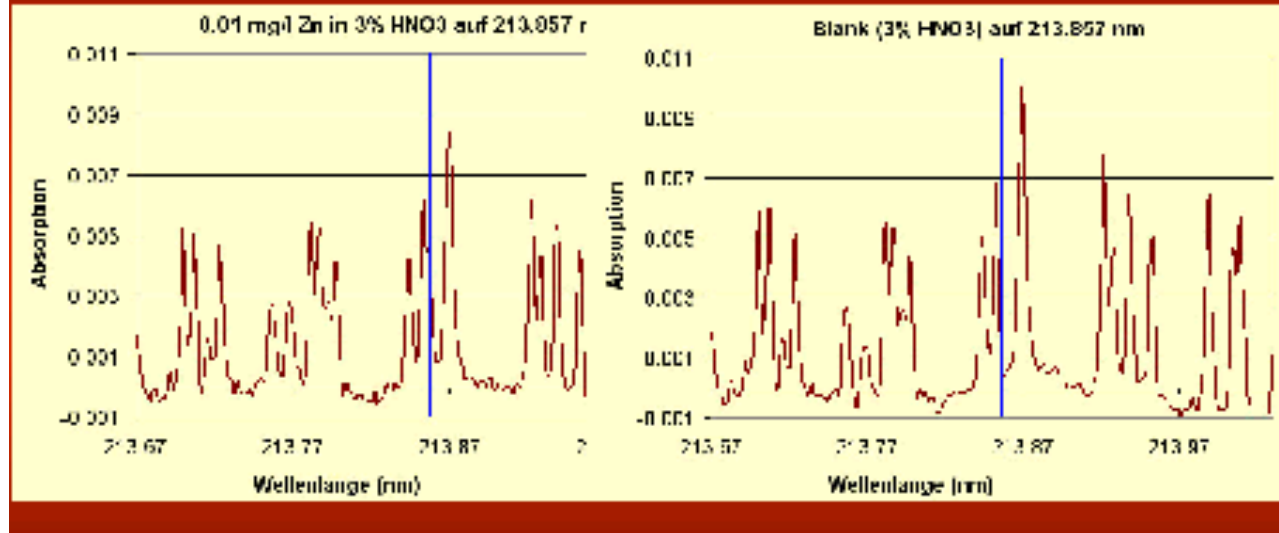
# Absorção Atômica com Fonte Contínua

## Corrections applied to AAS

Source of Error	Correction LS- AAS	Correction CS- AAS
lamp drift	optical double beam sequential	reference pixels simultaneous
thermal emission	Lamp modulation sequential	reference pixels simultaneous
unspecific absorption	BG correction, sequential (D2 lamp, Zeeman effect, reverse line method)	reference pixels reference spectra simultaneous

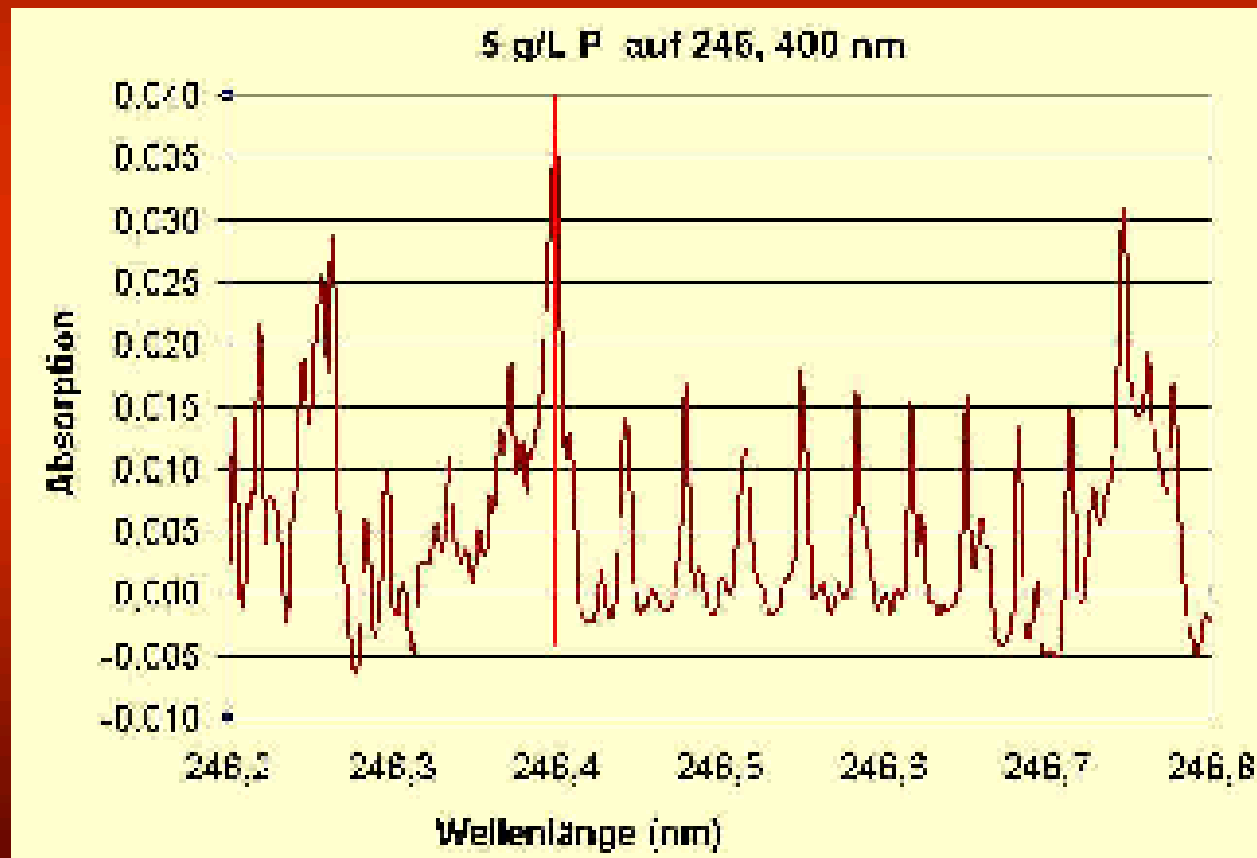
# Absorção Atômica com Fonte Contínua

## NO- Structure close to 213,857 nm



# Absorção Atômica com Fonte Contínua

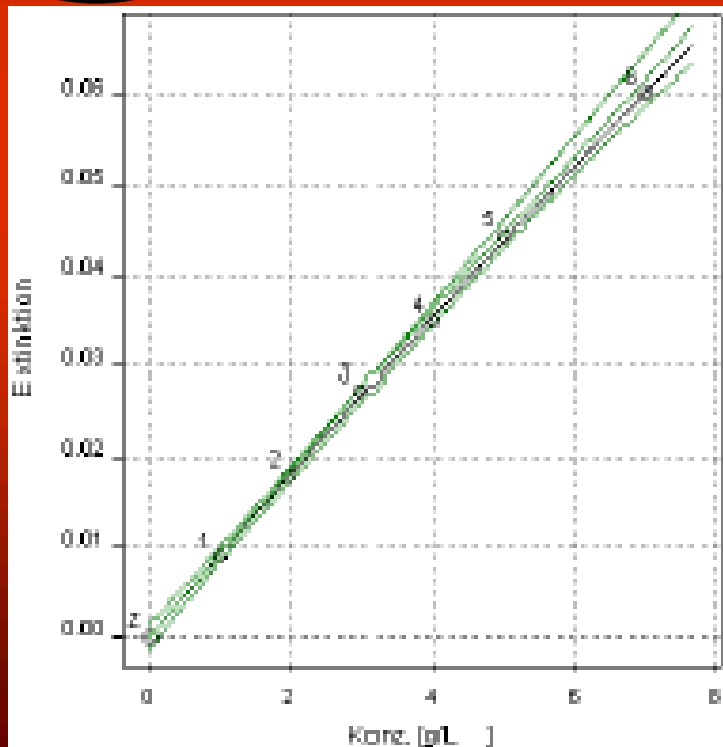
## Determination of P on PO- Band at 246,400 nm using the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ Air Flame



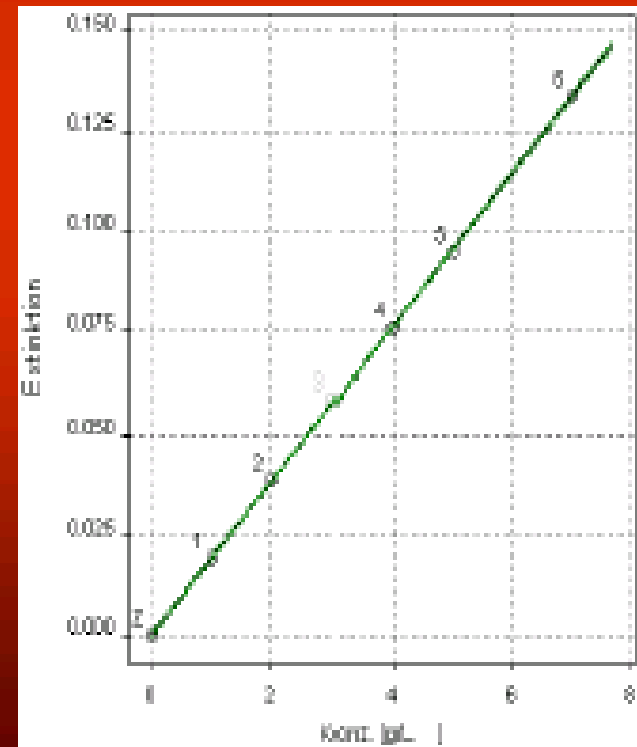
# Absorção Atômica com Fonte Contínua, P

## Calibration of P at 246,400 nm with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ air flame

1-7 g/L P in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O flame  
 $\lambda=213.618$  nm atomic line



1-7 g/L P in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ air flame  
 $\lambda=246.400$  nm, molecular PO  
 3 Pixel mode



## Absorção Atômica com Fonte Contínua, P

Instrument	LSAAS	CSAAS	CSAAS
$\lambda$	213.6	213.618	246.400
d.l. ( $3\sigma$ ) mg/L	95	52	23
s.d. blank	0.00086	0.00036	0.00015
$C_0$ mg/L	0.16	0.21	0.23
Linearity mg/L	35	35	150

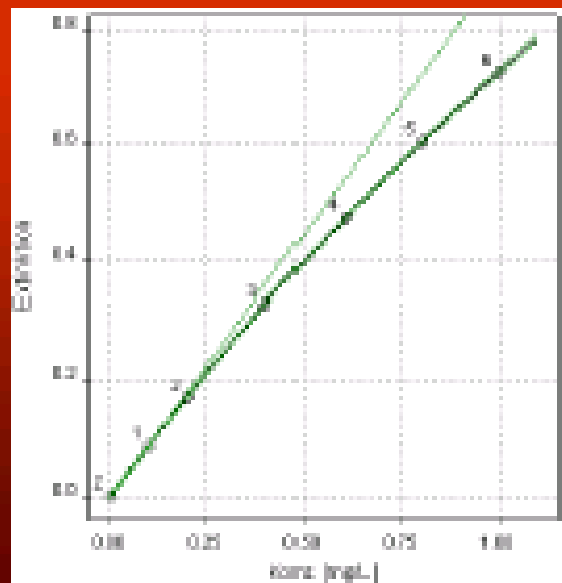
# Absorção Atômica com Fonte Contínua, Na

## Calibration:

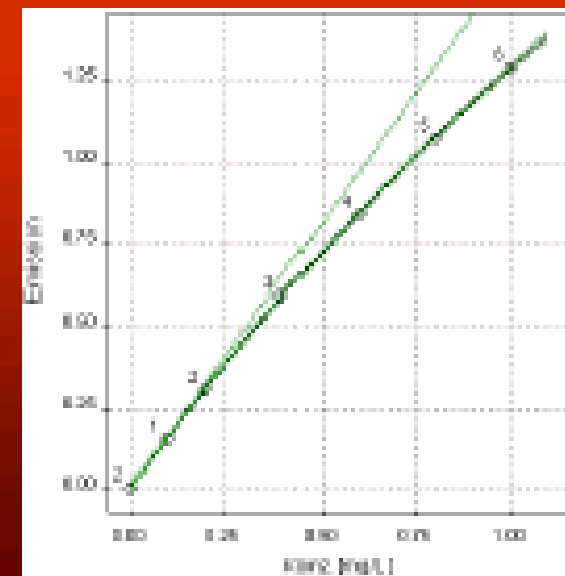
- 0,1-1,0 mg/L Na
- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/- air- flame
- 3- pixel-ints.read
- 0° Brenner

	LS AAAS	CS AAS	Reference
$C_0$ (mg/L)	0,0048	0,0028	10 X
$SD_{Blank}$	0,00034	0,00006	
Sample Biocheck K3	1070 mg/kg	1120 mg/kg	930 mg/kg (750–1140)

## LS AAS



## CS AAS





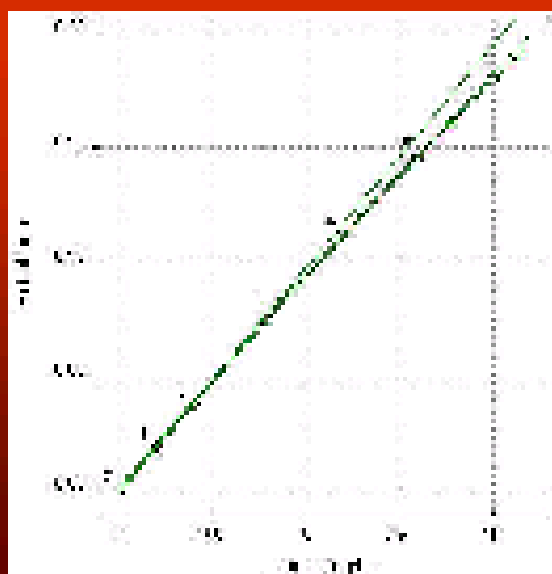
# Absorção Atômica com Fonte Contínua, **K**

## Calibration:

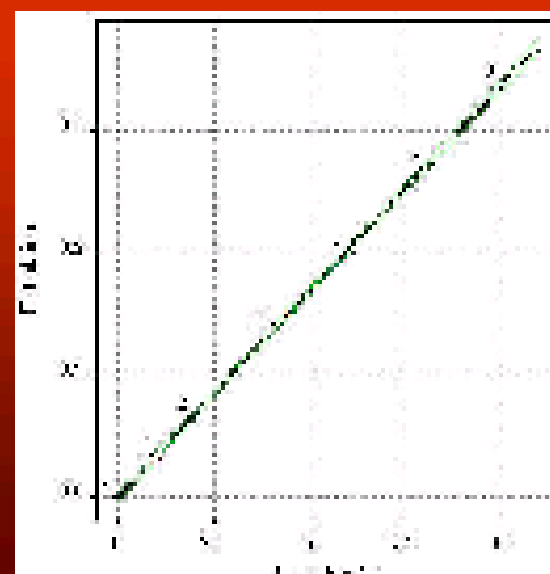
- 1-10 mg/L **K**
- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>- air flame
- 3 Pixel ints. read
- 90° Brenner

	LS AAAS	CS AAS	Reference
<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	0,24	0,13	<b>10 X</b>
<b>Sample 445</b>	29,7 mmol	30,0 mmol	28,5 – 31,5 mmol
<b>Sample 486</b>	30,5 mmol	29,8 mmol	28,5 – 31,5 mmol

## LS AAS



## CS AAS





# Alternativas na Determinação de Metais e P em Biodiesel

**É possível a determinação do P em biodiesel por GFAAS com LOD adequados**

**É possível a determinação do Ca e Mg por FAAS (menor custo frente ao ICP)**

**É possível a determinação sequencial multielementar de metais por CS-FAAS**

**Menor custo frente ao ICP; LOD's adequados; análise mais rápida**

**É possível incluir o P neste conjunto, dependendo dos LOD's definidos**

**Exercícios interlaboratoriais (amostras de diferentes origens) → proficiência**

**CRMs adequados (mineralização) → proficiência**

**Outros metais?**

**Muito Obrigado**