

Determinação de metais em biodiesel: importância e desafios

GONÇALVES, Vinícius Oliveira
BORTOLETO, Gisele Gonçalves

Resumo

Atualmente a produção mundial de biodiesel, um biocombustível alternativo ao diesel de petróleo, vem aumentando significativamente devido às suas interessantes características. Sua qualidade está relacionada a diversos fatores, desde variações moleculares de seus ésteres produzidos, até possíveis contaminações que podem ser oriundas da matéria-prima, do processo de produção ou até mesmo da estocagem do biodiesel. Considerando a contaminação por metais, que podem danificar os motores, normalmente elementos como sódio, potássio, cálcio e magnésio são quantificados, visando checar as concentrações destes perante as especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). O elemento fósforo, mesmo sendo um não metal, também apresenta relevância como possível agente formador de material particulado. De qualquer forma, pouco se sabe sobre a origem desses elementos considerando as diferentes possibilidades de se produzir o biodiesel, assim, o presente trabalho teve por objetivo analisar trabalhos que determinam a concentração dos analitos fósforo (P), sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em biodiesel, empregando as diferentes variáveis de técnicas analíticas que permitem essas quantificações.

Palavras chave: biodiesel, contaminantes, ICP-OES.

Abstract

Currently the world production of biodiesel, a biofuel alternative to petroleum diesel, has been increasing significantly due to its interesting characteristics. Its quality is related to several factors, from molecular variations of its esters produced, to possible contamination that may come from the raw material, the production process or even the storage of biodiesel. Considering the contamination by metals, which can damage the engines, normally elements such as sodium, potassium, calcium and magnesium are determined, in order to check their concentrations against the specifications of the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). The phosphorus element, even though it is a non-metal, is also relevant as a possible particulate material-forming agent. Anyway, little is known about the origin of these elements considering the different possibilities of producing biodiesel, thus, the present work aimed to analyze works that determine the concentration of analytes phosphorus (P), sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca) and magnesium (Mg) in biodiesel, employing the different variables of analytical techniques that allow these quantifications.

Key words: biodiesel, contaminations, ICP-OES.

Resumen

Actualmente la producción mundial de biodiesel, un biocombustible alternativo al diesel de petróleo, se ha incrementado significativamente debido a sus interesantes características. Su calidad está relacionada con varios factores, desde las variaciones moleculares de sus ésteres producidos, hasta la posible contaminación que puede provenir de la materia prima, el proceso de producción o incluso el almacenamiento de biodiesel. Considerando la contaminación por metales, que pueden dañar los motores, normalmente elementos como sodio, potasio, calcio y magnesio, son cuantificados, con el fin de contrastar sus concentraciones contra las especificaciones de la ANP (Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles). El elemento fósforo, aunque no es un metal, también es relevante como posible agente formador de material particulado. De todas formas, poco se conoce sobre el origen de estos elementos

considerando las diferentes posibilidades de producir biodiesel, por ello, el presente trabajo tuvo como objetivo analizar trabajos que determinan la concentración de analitos fósforo (P), sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) en biodiesel, empleando las diferentes variables de técnicas analíticas que permitan estas cuantificaciones.

Palabras clave: biodiesel, contaminantes, ICP-OES.

INTRODUÇÃO

As consequências do grande desenvolvimento demográfico mundial em paralelo com o desenvolvimento industrial de nossa sociedade têm sido os principais norteadores da busca por combustíveis alternativos aos derivados do petróleo. Atrelado a isso ainda há a necessidade de se reduzir a emissão dos gases causadores do efeito estufa, oriundos principalmente do consumo de combustíveis fósseis pelo setor automotivo e para a geração de energia em unidades fabris. Nesse contexto, os biocombustíveis, quando derivados de matérias-primas renováveis e produzidos por processos de reconhecida sustentabilidade ambiental, surgem como alternativas de amplo interesse social e político, particularmente quando o seu uso não exige adequações significativas na tecnologia atualmente empregada nos motores de combustão.

Considerando a produção de biodiesel, dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, óleos e gorduras de origem vegetal e animal têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável porque possibilitam a geração descentralizada de energia e um forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução.

Muitos compostos inorgânicos presentes nos óleos vegetais, utilizados na produção do biodiesel, são provenientes das sementes oleaginosas ou foram introduzidos durante o processo de extração ou estocagem do óleo. No caso da composição mineral das sementes há uma dependência da presença e da disponibilidade do mineral no solo durante o crescimento da planta, além de outros fatores tais como o uso de fertilizantes e pesticidas. Durante os processos de extração os elementos inorgânicos presentes nas sementes são carregados juntamente com o óleo. Assim, elementos procedentes da matéria-prima, tais como o fósforo (P), enxofre (S), cálcio (Ca), magnésio (Mg) entre muitos outros, podem ser encontrados no biodiesel. O monitoramento de fósforo em óleos vegetais é bastante importante, já que parte deste se encontra na forma de fosfolípido, que quando não removido, aumenta a formação de gomas. Assim, antes da reação de transesterificação para a produção do biodiesel, os óleos vegetais e também a gordura animal, geralmente, passam por um processo de purificação para remoção destes compostos juntamente com outras impurezas, substâncias coloidais e íons metálicos. Este processo quando aplicado à purificação de óleos vegetais é normalmente chamado degomagem. A produção do biodiesel a partir de óleos brutos, sem passar pelo processo de degomagem, pode resultar na redução do rendimento da reação e também na formação de um produto com alto teor de fósforo (CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P., 2011).

Nesse contexto, o presente artigo tem por objetivo analisar trabalhos que determinam a concentração dos analitos fósforo (P), sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em biodiesel, empregando as diferentes variáveis de técnicas analíticas que permitem essas quantificações.

A ORIGEM DO BIODIESEL

Pode-se definir biocombustível como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa (TOLMASQUIM, 2003).

No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores (SUAREZ e COLS., 2007).

As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, visando à substituição total ou parcial destes. De fato, o desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial fez com que pesquisadores de diversos países procurassem por alternativas, surgindo, na Bélgica, a ideia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Outros países também desenvolveram pesquisas com essa proposta, como a França e os Estados Unidos. Outro processo estudado foi o craqueamento dos óleos e das gorduras para a produção de um biocombustível chamado de bio-óleo, que chegou a ser usado em larga escala, tendo sido na China a principal fonte substitutiva para o petróleo (CHANG e WAN, 1947).

Segundo a ANP (2016), o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que podem ser produzidas a partir de gorduras de animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. No Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada. A gordura animal é a origem de cerca de 20% do biodiesel produzido no país. Algodão e óleo de fritura também são fontes significativas para a produção desse biocombustível como podemos ver na Tabela 1 as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel no Brasil.

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil de janeiro a abril de 2020.

MATÉRIA-PRIMA	JAN/20	FEV/20	MAR/20	ABR/20
Óleo de Soja	66,27%	68,85%	72,08%	75,20%
Gordura Bovina	12,56%	10,99%	8,40%	8,63%
Óleo de Algodão	1,86%	1,74%	0,97%	0,60%
Outros Materiais Graxos	11,62%	11,78%	11,62%	9,79%
Óleo de Fritura	1,56%	1,82%	1,75%	1,02%
Gordura de Porco	1,86%	2,10%	1,69%	2,56%
Gordura de Frango	0,91%	0,67%	1,06%	0,59%
Óleo de Palma / Dendê	2,64%	1,78%	2,01%	1,12%
Óleo de colza/canola	0,25%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Amendoim	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Girassol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Mamona	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Nabo-Forageiro	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Milho	0,47%	0,27%	0,42%	0,49%

Fonte: ANP, 2020.

Desde que foi instituído o uso obrigatório do biodiesel na mistura com o diesel fóssil, através da Lei nº 11.097/2005 (BRASIL, 2005), observou-se uma rápida evolução para a adição do biocombustível em maiores teores, que se iniciou em 2% hoje é de 12% (ANP, 2020).

ÓLEOS E GORDURAS E SUAS PROPRIEDADES

Óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. São constituídas por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados, tais como mono-; di- ou tri-acilglicerídeos; e fosfatídios. Os tri-acilglicerídeos são largamente majoritários na constituição dessa mistura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. A relação entre a quantidade dessas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidas (MORETTO e FETT, 1989).

Os glicerídeos são ésteres formados pela condensação de ácidos graxos e do tri-álcool conhecido popularmente por glicerina ou glicerol (propanotriol). Esses compostos são chamados de mono-, di- ou tri-acilglicerídios, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam à glicerina. Cabe destacar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes (MORETTO e FETT, 1989) e estão intrinsecamente relacionados à sua fonte geradora, as quais destacam-se abaixo.

Óleo de Soja

A soja é considerada uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Embora ela tenha origem em clima temperado, atualmente, depois de amplo melhoramento genético, a soja é produzida em condições de climas subtropical e tropical (EMBRAPA SOJA, 2006). Trata-se de um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Na alimentação humana, a soja entra na composição de vários produtos embutidos, em chocolates, temperos para saladas, entre outros. A proteína de soja é a base de ingredientes de padaria, massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, alimentação para bebês e alimentos dietéticos. A soja também é muito usada pela indústria de adesivos e nutrientes, alimentação animal, adubos, formulador de espumas, fabricação de fibra, revestimento, papel emulsão de água para tintas. Seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto. Nesse processo, também é produzida a lecitina, um agente emulsificante, muito usada na fabricação de salsichas, maioneses, achocolatados, entre outros produtos.

A produção de soja no mundo na safra 2019/2020, foi de aproximadamente 337,298 milhões de toneladas, com uma área plantada de 337,298 milhões de hectares. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial do grão de soja, sendo plantado 36,950 milhões de hectares e produzindo 124,845 milhões de toneladas/ano, sendo o Mato Grosso o principal estado produtor, com cerca de 124,845 milhões de toneladas produzidas (EMBRAPA, 2020).

Óleo de Algodão

O algodão, que é considerado a mais importante das fibras têxteis, é também a planta de aproveitamento mais completo e que oferece os mais variados produtos de utilidade. A produção do biodiesel é a partir do esmagamento do caroço, sendo uma alternativa ainda pouco divulgada, mas que começa a atrair o interesse de grandes empresas (PORTAL DO BIODIESEL, 2006). É recomendado principalmente para as regiões Nordeste e Centro-Oeste do Brasil (EMBRAPA ALGODÃO, 2006). O Brasil apresentou na safra 2019/20 uma área plantada de aproximadamente 1.665,6 ha, com produção de 4.371,3 milhões de toneladas de algodão em caroço. O Mato Grosso é o principal produtor brasileiro, com cerca de 1.233,5 milhão de toneladas de área plantada e produzindo 5.118,7 milhões de toneladas de algodão em caroço (CONAB, 2020).

PRODUÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL

As discussões e ações para inserção do biodiesel na matriz energética brasileira são reforçadas na década de 1980 como o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo) que, tinha dentre outros objetivos, a intenção de implementar a mistura de até 30% de óleo vegetal ao diesel e incentivar o desenvolvimento tecnológico para promover a produção de óleos vegetais em diferentes regiões do país para substituir o diesel. Nesse momento, a soja era a oleaginosa de maior potencial para cumprir a meta de produzir 1,6 milhões m³ de óleo; porém, o amendoim, a colza, o girassol e o dendê também eram considerados. Além do Próóleo, o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal levou à criação do Programa de Óleos Vegetais (OVEG) que buscava a viabilidade técnica do uso de misturas para motores a diesel com a participação das montadoras, técnicos de órgãos federais, processadoras de óleo vegetal, institutos de pesquisa e transportadoras. Apesar das iniciativas a retomada da estabilidade nos preços do petróleo e a falta de certeza na viabilidade econômica diluíram essas ações (BRUM, et al., 2014).

A retomada das discussões voltadas ao uso de óleos vegetais como combustível ocorre no início dos anos 2000 e estavam pautadas, especialmente, por aspectos referentes à sustentabilidade na produção e uso de energia. Assim, em 2003 foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial para analisar a viabilidade da produção e uso de biodiesel no Brasil, por meio da participação de representantes de organizações públicas e privadas ligadas aos vários elos da cadeia de produção. No ano seguinte, as ações concentraram-se no estabelecimento do marco regulatório para a produção considerando: percentuais de mistura de biodiesel no diesel; definição de modelo tributário; especificações físico-químicas; formas de fiscalização e comercialização; mecanismos de promoção da inclusão social; formas de financiamento e incentivo ao desenvolvimento tecnológico.

Em 2005 são iniciadas as ações contidas no PNPB e na Lei nº 11.097/2005 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira por meio da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). Inicialmente o percentual de mistura ficou em 2% (B2), para após oito anos chegar a 5% (B5). Porém, em 2008, a mistura B2 passou a ser obrigatória e em 2009 foi para 4% (B4) e para 5% (B5) em 2010. Em julho de 2014, nova alteração, e a mistura ficou em 6% (B6) e para 7% (B7) a partir de novembro do mesmo ano. O valor inicial foi fixado em 2% em volume, em 2008, alcançando 5% já em 2010, quando o previsto ocorreria somente em 2013. Nos anos subsequentes, houve a elevação gradual dos percentuais mínimos obrigatórios no diesel B 1, chegando a 12% em março de 2022. A Lei nº 13.263/2016 autorizou o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar o percentual de biodiesel na mistura, até o patamar de 15%, desde que obedecidas as

condicionantes de aprovação de testes nos motores para esse teor (BRASIL, 2016). Nesse contexto, a Resolução CNPE nº 16/2018 propôs um cronograma de aumento do percentual de biodiesel na mistura com o diesel de 1% ao ano, atingindo 15%, em 2023 (CNPE, 2018).

O programa voltado à produção e uso de biodiesel, o PNPB, teve como objetivo implantar a produção e o uso de biodiesel no Brasil de forma sustentável, promovendo a inclusão social, garantindo preços competitivos, qualidade, suprimento e produção a partir de diferentes fontes oleaginosas em regiões diversas. Para isso criou instrumentos visando acomodar um conjunto de incentivos e regras de produção e comercialização.

Para o financiamento da produção foi instituído o Programa de Financiamento a Investimentos em Biodiesel 10 junto ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) a outras instituições financeiras, para apoiar investimentos em todas as fases da produção de biodiesel: agrícola; produção de óleo bruto e de biodiesel; armazenamento; logística; aquisição de máquinas e equipamentos homologados; e beneficiamento de coprodutos e subprodutos do biodiesel. Os incentivos fiscais foram organizados a partir da diferenciação entre regiões e matérias-primas utilizadas, com destaque para tributos federais como PIS/COFINS, regiões Norte e Nordeste e a mamona. Para a comercialização, em mercado regulado, foi adotado o modelo leilões realizados pela ANP. Desde da adoção desse modelo de compra foram realizados 42 leilões e atualmente está em andamento a terceira etapa do 43º leilão.

Atualmente destaca-se que a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) já contempla a possibilidade de participação do diesel sintetizado a partir de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA - *Hydro-processed Esters and Fatty Acids*), tendo como combustível fóssil substituto o diesel, através da Resolução ANP nº 758/2018 (ANP, 2018).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2017) o RenovaBio é a nova Política Nacional de Biocombustíveis, instituída pela Lei nº 13.576/2017, cujo objetivo é expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseada na previsibilidade, na sustentabilidade ambiental, econômica e social, e compatível com o crescimento do mercado. A partir desta expansão, almeja-se uma importante contribuição dos biocombustíveis na redução das emissões de gases de efeito estufa no país, além de um canal de diálogo mais próximo com o setor privado, o programa vai buscar sua atuação baseado em quatro eixos estratégicos: discutir o papel dos biocombustíveis na matriz energética; desenvolvimento baseado nas sustentabilidades ambiental, econômica e financeira; regras de comercialização e atento aos novos biocombustíveis. Tendo como objetivo buscar ampliar a participação dos combustíveis renováveis de forma compatível com o crescimento do mercado. O que se pretende é a implementação de uma política pública que traga previsibilidade ao mercado de biocombustíveis, em coexistência harmônica com os combustíveis fósseis, através

de um estímulo à constante inovação, que busque a eficiência energética e ambiental de maneira continuada.

A obtenção de biodiesel por transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e mono-acilglicerídeos como intermediários. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico (SUAREZ e COLS., 2007). Mais recentemente, vêm sendo estudados catalisadores sólidos ácidos de Lewis, tais como óxido e óxidos mistos de estanho, zinco e alumínio (MACEDO e COLS., 2006).

A glicerina produzida como coproduto do biodiesel possui alto valor comercial após a sua purificação, podendo ser aproveitada por indústrias de cosméticos e de produtos de limpeza. Os ésteres metílicos ou etílicos produzidos possuem características físico-químicas semelhantes às do diesel convencional, embora sejam compostos de classes distintas, com a vantagem de serem menos poluentes, biodegradáveis, renováveis e não corrosivos. Por possuírem elevadas viscosidade e densidade, não devem ser utilizados diretamente no motor (SUARES e MENEGHETTI, 2007).

PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BODIESEL

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países e atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões.

O biodiesel misturado ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE até o atual percentual de 12% em março de 2020. A Resolução ANP nº 798/2019- altera a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação (ANP, 2020).

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de instaurações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster. Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular. A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Na Tabela 2 são apresentadas normas e limites para especificação do biodiesel B100.

Tabela 2 - Especificação do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	METODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
			7148	1298	EN ISO 3675
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
					EN ISO 20846
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20884
			15554		EN 14108 (5)
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15555	-	EN 14109 (5)

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15556	-	EN 14538 (5)
					EN 14107 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
				613	
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.°C		(9)	14747	6371	EN 116
			14448	664	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	-	-	EN 14104 (5)
			15771		
			15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	-	-	EN 14106 (5)
			15344	6584 (5)	
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15908 (5)	-	EN 14105 (5)
			15344		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15342 (5)		
			15344		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15342 (5)		
			15344		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	12	-	-	EN 14112 (5)
	hora				EN 15751 (5)

Fonte: ANP, 2019.

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO (P), SÓDIO (Na), POTÁSSIO (K), CÁLCIO (Ca) E MAGNÉSIO (Mg) EM BIODIESEL

O conteúdo de fósforo no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal. Antes do processo de produção do biodiesel, o óleo ou gordura deverá passar por um pré-tratamento denominado degomagem, para remoção de grande parte dos fosfolipídios. Neste procedimento são removidas também outras impurezas como ceras, substâncias coloidais e íons metálicos, através da lavagem do óleo aquecido com água. A transesterificação de óleo vegetais brutos, ou seja, sem o tratamento prévio de degomagem, resultará na redução do rendimento da reação, bem como na produção de um biodiesel com alto teor de fósforo. Como consequência, as emissões irão conter grande quantidade de materiais particulados que poderão influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos. O fósforo é determinado no biodiesel via espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Tanto a norma europeia (EN 14214) como a brasileira (RANP 07/08) recomendam o método analítico EN ISO 14107. A norma brasileira recomenda ainda os métodos NBR 15553 e ASTM D4951. Este último é também indicado na norma americana ASTM D6751. O valor máximo de fósforo no biodiesel aceito nas três normas é de 10 mg kg⁻¹ (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Além do P, elementos como Na, K, Ca, Mg, também são controlados em biodiesel e os valores de concentração permitidos são de 5,0 mg kg⁻¹ para Na e K, Ca e Mg. O Na e K são provenientes, principalmente, do catalisador empregado (NaOH e KOH). Esses elementos podem estar presentes no biodiesel na forma de sólidos abrasivos ou de surfactantes insolúveis, o que pode contribuir para a corrosão e danos nas partes do motor. Esse resíduo do catalisador é, então, removido através de sucessivas lavagens do biodiesel com água ou solução ácida, durante o processo de purificação (LYRA et al., 2010). Já, o Ca e Mg podem ser incorporados ao biodiesel principalmente através de lavagem com água dura e também podem formar surfactantes insolúveis, o que pode provocar danos ao motor (LYRA et al., 2010).

Segundo a Norma ABNT NBR 15553: 2008, esta norma especifica um método de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para detecção dos teores de cálcio, magnésio, sódio e fósforo iguais ou superiores 1 mg/kg e de potássio igual ou superior 2 mg/kg nos ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos, denominados doravante como biodiesel, visando avaliar a qualidade do biodiesel, em termos dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio, cuja presença acima de certas concentrações podem afetar a sua utilização como combustível. Estes elementos podem advir do processo de obtenção do biodiesel e/ou de eventuais

contaminações. Usualmente cálcio e magnésio são oriundos de água de lavagem, sódio e potássio do catalizador e fósforo de fosfolipídeos.

Ministro, em 2009, mostrou que métodos de determinação de teor de cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K) e fósforo (P) em biodiesel, por ICP-OES, podem ser eficaz no controle de qualidade do biodiesel, com a vantagem de proporcionar uma análise multi-elementar, refletindo-se numa diminuição do tempo de análise. Uma vez que o biodiesel é uma das principais fontes de energia renovável e alternativa ao diesel convencional, este tipo de análises revela-se extremamente útil para a sua caracterização (MINISTRO, 2009).

Bortoleto e colaboradores em 2013 determinaram nutrientes e elementos potencialmente tóxicos em sementes de *Jatropha curcas*, óleo e biodiesel usando indutivamente espectrometria de massa de plasma acoplado. O trabalho destaca os resultados do primeiro estudo de elementos altamente tóxicos e nutrientes na cadeia produtiva de óleo-semente-biodiesel de *J. curcas* sendo possível gerar informações importantes sobre o uso deste material para produção de biodiesel na presença de contaminantes acima dos limites especificados pela legislação brasileira, é um fato para aumentar mais as pesquisas nesta área. Problemas ambientais e do motor podem surgir por causa da composição elementar deste biodiesel e embora hoje o pinhão manso ou a *Jatropha curcas* se mostre uma boa matéria-prima para a produção de biodiesel considerando que não é planta comestível e permite gerar um incentivo à agricultura familiar em alguns países como a Índia e outros lugares como Malauí, grande investimento na fabricação desta matéria-prima para produção de biodiesel deve ser melhor avaliada (MACIEL et al., 2013).

Narukawa e colaboradores, em 2016, propôs a determinação de elementos metálicos e não metálicos presentes como impurezas no biodiesel, utilizando a Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de absorção atômica (AAS) após uma extração com HNO₃ aquoso ou hidróxido de tetrametilamônio. Para a determinação foram empregados padrões de calibração aquosos e realizadas medições precisas, que garantiram sua rastreabilidade. O método foi adequado para Na, K, Mg e Ca para uma variedade de tipos de biodiesel, embora não fosse aplicável ao P, que é uma impureza importante nessas amostras. Em resumo, Na, K, Mg, Ca, Al, Cu, Mn, Cd, Ni e V foram determinados em biodiesel usando extração aquosa. Este protocolo também pode ter aplicação a outros protocolos de preparação de amostras para biodiesel (NARUKAWA et al., 2016).

Barela e colaboradores, em 2017, propuseram com o método por MW-AD (Digestão Assitida por Microondas) utilizando ácido nítrico diluído combinado com peróxido de hidrogênio, sendo adequado para a digestão do biodiesel, determinando simultaneamente teores de metais como: Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn por SF-ICP-MS (Espectrometria de massa

com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado). Uma solução composta por uma mistura de 7 mol L 1 HNO₃ e 2 mL H₂O₂ mostrou uma alta eficiência de digestão com baixos valores de RCC e acidez residual. A alta massa da amostra (até 700 mg) pode ser digerida sem exceder a pressão máxima de operação (80 bar) do sistema de microondas, combinando bom desempenho para digestão de biodiesel, segurança e rendimento de amostra relativamente alto (até oito amostras podem ser digerido simultaneamente). Portanto, possíveis interferências na etapa de determinação causada por alta concentração de ácido ou alto teor de carbono residual nas soluções resultantes pode ser evitado. Além disso, o uso de ácido nítrico diluído em vez de concentrado o ácido reduz os valores em branco significativamente e foi possível alcançar melhores LODs. Esses fatos são aspectos importantes sobre determinação de oligoelementos em biodiesel (BARELA et al., 2017).

Lourenço e colaboradores, em 2019, apresentaram um método para a determinação de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) desenvolvido com o objetivo de simplificar o preparo da amostra utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RPDLLME). A metodologia fornece uma análise rápida e fácil quando em comparação com outros protocolos para amostras de biodiesel, que geralmente empregam digestão exaustiva com ácidos concentrados com grandes volumes, uso de instrumentos de alto custo, diluição de solvente (xileno ou querosene) e preparação de soluções de referência para calibração de alto custo (padrões organometálicos). As características que podem ser destacadas como as principais vantagens do método proposto são pouco tempo no preparo da amostra estágio, simplicidade na execução e consumo reduzido de solventes, uma característica desejável para a preparação de amostras e de acordo com os princípios da química analítica verde (LOURENÇO et al., 2019).

Vieira e colaboradores em 2019 mostraram uma emulsão metaestável classificada como uma nanoemulsão (NANO), sendo sugerida como uma nova preparação de procedimento para a determinação de Ca, Mg, Sr e Na em amostras de petróleo bruto por plasma óptico indutivamente acoplado espectrometria de emissão (ICP-OES), com o objetivo de fornecer uma nova alternativa para a determinação de Ca, Mg, Sr e Na, que estão relacionados aos níveis de salinidade, no petróleo bruto amostras, referido como uma nanoemulsão. Foi mostrado ser rápido e facilmente preparado, evitando perda de analito, contaminação e redução o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos de alta toxicidade. Além do que, além do mais, a nanoemulsão exibe boa estabilidade, permanecendo consistente por vários dias, limites de detecção adequados e precisão, sendo um viável alternativa para a determinação de Ca, Mg, Sr e Na em análises de rotina de amostras de óleo, estudos futuros usando nanoemulsões devem ser feitos para expandir para

outros analitos que poderiam ser determinados no petróleo bruto usando o procedimento de nanoemulsão (VIEIRA et al., 2019).

Analisando os trabalhos apresentados é possível constatar que a técnica de ICP-OES é a mais indicada para quantificar os diferentes elementos químicos presentes em biodiesel. O que fica evidente é que ainda existem desafios a serem vencidos principalmente com o preparo de amostras.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível constatar que a quantificação de elementos químicos em biodiesel é de grande relevância para o controle de qualidade do biocombustível assim como para o entendimento de possíveis consequências que estes podem provocar ao motor e/ou ao meio ambiente.

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente é a mais empregada e indicada para a quantificação de elementos químicos de interesse em biodiesel, no entanto, fica evidente que métodos mais precisos e eficientes de preparo da amostra ainda estão em desenvolvimento.

De qualquer forma, a técnica estabelecida pela ANP atende à legislação vigente, mesmo com os métodos tradicionais de preparo de amostras, para quantificação de fósforo (P), sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg).

Novos métodos de preparo de amostras devem surgir principalmente se a ANP passar a exigir a quantificação de outros elementos químicos presentes em biodiesel.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. Site oficial: <http://www.anp.gov.br>.

ANP, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos/reservas-nacionais-de-petroleo-e-gas-natural/63-dados-estatisticos/789-producao-de-biodiesel>. Acesso em: 08 set. 2020.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. Site oficial: <http://www.anp.gov.br>.

ANP, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 08 out. 2020.

ANP. Portaria publicada em 2004, com resolução de 2008. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp. Acesso em: 08 set. 2020.

ANP. *Resolução ANP nº 758*, de 23 de novembro de 2018. Regulamenta a certificação da produção ou importação eficiente de biocombustíveis de que trata o art. 18 da Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, e o credenciamento de firmas inspetoras. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 nov. 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 08 out. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 15553. Produtos derivados de gorduras e óleos- Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos- Determinação de teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), 2008.

BARELA, P. S., SILVA, N. A., PEREIRA, J. S. F., MARQUES, J. C., RODRIGUES, L. F., MORAES, D. P. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS, Full Length Article, *Fuel* 204 (2017) 85–90.

BIODIESEL. Portal do Biodiesel. Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em nov. 2011.

BIODIESELBR. Propriedades Físicas e Químicas do Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas>. Acesso em nov. 2011.

BRASIL. *Lei nº 11.097*, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em 08 out. 2020.

BRASIL. *Lei nº 13.263*, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 março. 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em 08 out. 2020.

BRUM, A. L. et al. O mercado de biodiesel no Brasil. In: *52º CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL (SOBER)*. Goiânia - GO, 27 a 30 de julho de 2014, p. 1-16.

CHANG, C. C. e WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. *Ind. Eng. Chem.* v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética. *Resolução CNPE nº 16*, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 nov. 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em 08 out. 2020.

CONAB ALGODÃO. Acompanhamento da Safra Brasileira. CONAB, 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>. Acesso em: 20 out. 2020.

DE QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Rev. Virtual Quím*, v. 3, p. 376-384, 2011.

EMBRAPA ALGODÃO. *A cultura do algodão*. Disponível em: <http://algodao.cnpa.embrapa.br>. Acesso em 2006.

EMBRAPA SOJA. *Soja em números safra (2019/20)*. Embrapa Soja, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 20 out. 2020.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quím. Nova*, 32, n. 6, 2009.

LOURENCO, E. C.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R. S.; F. A. DUARTE, F. A.; PICOLOTO, R. S.; FLORES, E.L.M. A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel. *Full Length Article Fuel Talanta* 199 (2019) 1–7.

LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; DE CASTRO, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchem. J.*, 96, 2010. 180-185.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C. e SUAREZ, P. A. Z.; New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, p.1291-1296, 2006.

MACIEL, P. B.; DE BARROS, L. L. S.; DUARTE, E. C. M.; HARDER, M. N. C.; BORTOLETO, G. G.; ABREU JR, C. H.; VILLANUEVA, F. C. A. Determination of nutrients and potentially toxic elements in *Jatropha curcas* seeds, oil and biodiesel using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Radioanal Nucl Chem* (2013) 297:209–213.

MINISTRO. A. C. P. *Implementação e Validação do Método de Determinação de Metais e Fósforo por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) em Biodiesel*. INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA Área Departamental de Engenharia Química, 2009.

MORETTO, E. e FETT, R. *Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais*. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

NARUKAWA, T.; NUMATA, M.; KUROIWA, T. *Elemental Analysis of Biodiesel by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission and Flame Atomic Absorption Spectrometries*, 2016.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: origem, histórico e propriedades, *Revista Virtual Quím*, Vol 3, No. 5, 385-405, 2011.

RENOVABIO. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/36224/459914/P%26R+-+RenovaBio.pdf/15053f36-eb31-3ed4-04b4-8b0775fc8e82>. Acesso em 08 out. 2020.

SUAREZ, P. A. Z.; e MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. e WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.

SLUSZZ.; e MACHADO, J. A. D. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar, An. 6. *ENC. Energ. Meio Rural* 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.php?pid=MSC0000000022006000100032&script=sciarttex&tlng=pt>.

SHUKLA, P. C.; GUPTA, T.; LABHSETWAR, N. K.; AGARWAL, A. K. Trace metals and ions in particulates emitted by biodiesel fuelled engine, *Full Length Article Fuel* 188 (2017) 603–609.

TOLMASQUIM, M. T. *Fontes renováveis de energia no Brasil*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

VIEIRA, L. V; T. T. B. MARCHEZI, T. T. B.; DE CASTRO, E. V. R.; BRANDÃO, G.P.; CARNEIRO M.T.W.D. Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation. *Full Length Article Fuel* 244 (2019) 352–358.

1 GONÇALVES, Vinícius Oliveira é discente do curso de Tecnologia em Biocombustíveis pela Fatec Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”. Viniciusgoncalves5133@gmail.com

2 BORTOLETO, Gisele Gonçalves é Bacharel em Química pelo IQ- UNICAMP (2001), licenciada em Química pela Faculdade de Educação da UNICAMP (2003), mestre em Química Analítica pelo IQ-UNICAMP (2003) e doutora em Ciências pelo IQ-UNICAMP (2007), realizou pós doutoramento no Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA-USP (2007-2008). É professora dos cursos superiores de Tecnologia em Alimentos e em Biocombustíveis da FATEC Piracicaba - Centro Paula Souza desde 2008. Coordena o Laboratório de Cromatografia da unidade, com foco em controle de processos fermentativos para produção de bebidas, biocombustíveis e bioquímicos. Atualmente é membro do Conselho Técnico do Parque Tecnológico de Piracicaba e presidente da Comissão Técnica do CONTEC, membro do Conselho Municipal de Educação e Representante de Curso do Conselho Regional de Química.