

# ANÁLISE DE BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO



## ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA TIPO SIMULTÂNEO

**MODELO ICPE-9000**

SHIMADZU DO BRASIL

## **1. Descrição e Objetivos**

Este trabalho teve por finalidade verificar a aplicabilidade e performance do espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, modelo ICPE-9000 para análise quantitativa de Na, K, Ca, Mg, P e S em amostras de biodiesel e diesel mineral.

As análises foram realizadas em equipamento ICP simultâneo modelo ICPE-9000, configurado para análise de metais, P e S em amostras orgânicas.

As análises desenvolvidas seguem adaptação das normas EN 14538 - Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES) e EN 14107 - Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry, conforme descritas na Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008, que estabelece as condições para determinação do teor de Na, K, Ca, Mg e P em biodiesel, por ICP-OES.

As análises realizadas para determinação do teor de S, seguem adaptação de ambas as normas, tanto para determinação de sua concentração em amostras de biodiesel e diesel mineral.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Preparação de padrões de calibração e amostras**

Os padrões de calibração foram preparados a partir de soluções padrão dos elementos analisados, utilizando solução padrão para Na, K, Ca e Mg, de concentração 500 ppm e soluções de P e S de 1000 ppm, todos em óleo mineral, fornecida pela empresa Conostan.

Para geração da curva de calibração para utilização na análise de diesel mineral foram preparados padrões de enxofre de 1000, 5000 e 25000 ppm, em óleo mineral, fornecidos pela empresa Conostan.

Os padrões para análise de biodiesel foram preparados através da diluição dos padrões em concentrações específicas em querosene, marca Fluka.

Os padrões para análise de diesel mineral foram preparados através da diluição dos padrões em concentrações específicas em xileno, marca Merck.

Para as preparações dos padrões foi utilizado óleo parafínico, marca Conostan, na razão aproximada de 30% em massa, para obtenção de viscosidade semelhante à amostra de análise.

Para a preparação de padrões de calibração foram utilizados pipetadores, ponteiras de pipetador e

frascos de polietileno, para evitar contaminações. Os frascos de preparação foram previamente lavados com detergente não fosfato, para evitar possíveis contaminações.

Para pesagem de padrões e solventes, foi utilizada balança analítica de precisão de 0,0001 g, marca Bosch.

Os padrões foram preparados através da adição de massa específica de solução padrão, 30 g de óleo base, completando-se a 100 g com solvente, sendo este querosene. para análise de biodiesel e xileno para diesel mineral.

As **Tabelas 1 e 2** mostram os padrões de calibração preparados, com suas concentrações reais

	Branco	Padrão 1 (0,01 mg/kg)	Padrão 2 (0,05 mg/kg)	Padrão 3 (0,1 mg/kg)	Padrão 4 (0,5 mg/kg)	Padrão 5 (1 mg/kg)
	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)
Na, K, Ca, Mg	0,0000	0,0245	0,0375	0,1120	0,4935	0,9760
P	0,0000	0,0410	0,1029	0,1060	0,5180	1,0025
S	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5130	1,0500

	Padrão 6 (5 mg/kg)	Padrão 7 (10 mg/kg)	Padrão 8 (20 mg/kg)	Padrão 9 (50 mg/kg)	Padrão 10 (75 mg/kg)	Padrão 11 (100 mg/kg)
	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)
Na, K, Ca, Mg	5,4004	10,0265	20,0578	0,0000	0,0000	0,0000
P	5,0268	10,6926	20,0603	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0000	9,9171	25,0194	50,3637	76,2162	102,1200

**Tabela 1:** Padrões de calibração para obtenção de curva de calibração para análise de biodiesel.

	Branco	Padrão 3 (5 mg/kg)	Padrão 4 (10 mg/kg)	Padrão 6 (50,0 mg/kg)	Padrão 8 (100 mg/kg)	Padrão 9 (250 mg/kg)
	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)
S	0,0000	4,9377	10,0153	49,6154	100,0344	250,1025

	Padrão 10 (500 mg/kg)	Padrão 11 (750 mg/kg)	Padrão 12 (1000 mg/kg)	Padrão 13 (1500 mg/kg)	Padrão 14 (2000 mg/kg)	Padrão 15 (2500 mg/kg)
	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)
S	500,7840	746,5000	1025,6975	1477,1405	1935,9302	2489,2755

**Tabela 2:** Padrões de calibração para obtenção de curva de calibração para análise de diesel mineral.

As amostras para análise e determinação da concentração de elementos foram preparadas através de

diluição 1:1 em massa no solvente de análise. A **Tabela 3** apresenta os fatores de diluição obtidos.

amostra	m amostra (g)	m solvente (g)	Fator de Diluição
B1 R1	5,0198	5,0006	1,9962
B1 R2	5,0379	5,0000	1,9925
B2 R1	5,0010	5,0009	2,0000
B2 R2	5,0058	5,0241	2,0037
B3 R1	5,0320	5,0198	1,9976
B3 R2	5,0036	5,0235	2,0040
B4 R1	5,0084	5,0262	2,0036
B4 R2	5,0248	5,0120	1,9975
B5 R1	5,0821	5,2380	2,0307
B5 R2	5,0169	5,0366	2,0039
B6 R1	5,0593	5,0459	1,9974
B6 R2	5,0283	5,0151	1,9974
B7 R1	5,0239	5,0730	2,0098
B7 R2	5,0249	5,0444	2,0039

amostra	m amostra (g)	m solvente (g)	Fator de Diluição
SP1 R1	4,9878	5,0481	2,0121
SP1 R2	3,7383	3,8647	2,0338
SP2 R1	3,0420	3,0626	2,0068
SP2 R2	3,0510	3,0634	2,0041
SP3 R1	3,0899	3,0732	1,9946
SP3 R2	3,0252	3,2603	2,0777
SP4 R1	4,0150	4,0133	1,9996
SP4 R2	4,0602	4,1004	2,0099
SP5 R1	4,0031	4,1957	2,0481
SP5 R2	4,1402	4,1616	2,0052
SP6 R1	3,0381	3,1328	2,0312
SP6 R2	3,0955	3,1811	2,0277
SP7 R1	3,0189	3,1771	2,0524
SP7 R2	3,0657	3,1909	2,0408

**Tabela 3:** Fatores de diluição obtidos para amostras de análise.

Amostras puras de biodiesel e diesel mineral foram também analisados diretamente, sem necessidade de diluição.

## 2.2. Condições Operacionais e Instrumentais

Foram utilizados os seguintes acessórios para análise de biodiesel e diesel mineral por ICP-OES:

- Nebulizador tipo concêntrico de alta eficiência de borossilicato, marca Glass Expansion, modelo AR30-1-FC1, com fluxo de aspiração de  $1 \text{ mL min}^{-1}$
- Câmara de nebulização tipo ciclone de borossilicato, marca Glass Expansion, modelo Twister, com junta para dreno tipo sifão, com acessório “helix” para adaptação de nebulizador concêntrico,

especialmente desenvolvida para análise de amostras orgânicas.

- Tocha padrão de quartzo, marca Glass Expansion, 1,5 mm injetor, para amostras orgânicas.
- Sistema de dreno por sifão, de borossilicato, para retirada do resíduo não nebulizado.
- Sistema de vista áxil, com jaqueta refrigerado à água.
- Kit de oxigênio, para aumento de sensibilidade com leitura por vista áxil e com eliminação de emissões de fundo proveniente de carbono.

Para realização dos experimentos de análise de Na, K, Ca, Mg, P e S em biodiesel foram utilizadas configurações otimizadas, que são descritas abaixo:

#### Condições do Plasma:

- Potência de rádio-freqüência: 1,10 kW
- Fluxo de gás de plasma: 18,0 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás de auxiliar: 0,30 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás de arraste: 0,34 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás oxigênio: 0,1 L min<sup>-1</sup>

#### Condições de exposição e vista de observação

- Tempo de exposição: 10 segundos
- Sensibilidade: alta (tempo de leituras de 5 segundos)
- Vista de observação: axial, com adição de oxigênio

Para realização dos experimentos de análise de S em diesel mineral foram utilizadas configurações otimizadas, que são descritas abaixo:

#### Condições do Plasma:

- Potência de rádio-freqüência: 1,10 kW
- Fluxo de gás de plasma: 18,0 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás de auxiliar: 0,30 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás de arraste: 0,35 L min<sup>-1</sup>
- Fluxo de gás oxigênio: 0,05 L min<sup>-1</sup>

### Condições de exposição e vista de observação

- Tempo de exposição: 10 segundos
- Sensibilidade: baixa (tempo de leituras de 0,1 segundos)
- Vista de observação: axial, com adição de oxigênio

### **2.3. Curvas de Calibração**

Utilizando os padrões preparados de acordo com o item 2.1., foram realizadas as curvas de calibração para os elementos de análise.

Foram realizados 2 conjuntos de curvas, obtidas em conjuntos de 2 análises: (i) curvas de calibração para Na, K, Ca, Mg, P e S, obtidas simultaneamente, utilizando querosene como solvente de amostra, para análise destes elementos em biodiesel e (ii) curva de calibração para S, utilizando xileno como solvente de amostra, para análise de S em diesel mineral.

A norma **EN 14538**, recomendada para determinação de Na, K, Ca e Mg, foi adaptada para determinação de todos os metais especificados pela resolução 07 da ANP (Na, K, Ca, Mg e também P), para permitir uma determinação simultânea de todos os elementos, permitindo economia de custos e tempo de análise, incluindo S, como solicitado pelo usuário. Embora S não seja compreendido no escopo na Resolução 07 da ANP para determinação por ICP-OES, este foi adicionado à curva de calibração, visando o desenvolvimento de metodologia para que tal elemento possa ser efetivamente analisado através desta técnica instrumental.

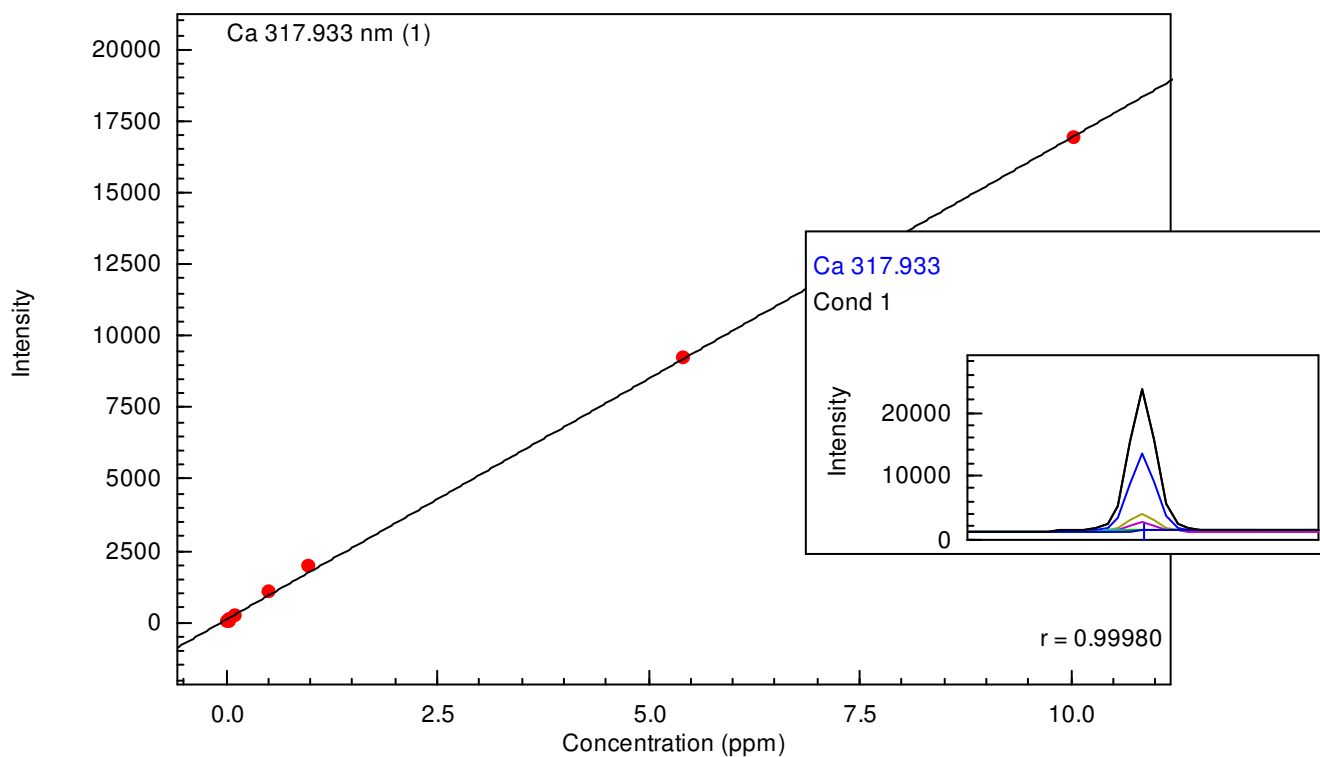
A norma **EN 14107**, recomendada para determinação de teores de P em biodiesel, foi adaptada, utilizando-se querosene, conforme solicitação do usuário, permitindo mais uma vez a análise simultânea de todos os elementos.

Em relação a determinação de S em diesel mineral por ICP-OES, foi adaptada a mesma metodologia descrita na norma **EN 14538**, porém utilizando-se xileno como solvente de amostra, sendo esta uma solicitação do usuário.

As curvas de calibração, perfis de emissão e pontos de intensidade, obtidos conforme as condições operacionais e instrumentais, informadas no item 2.2., são apresentadas a seguir, nas **Figuras 1 a 9**.

Foram utilizadas as seguintes linhas de emissão para obtenção das curvas de calibração e análise de amostras:

elemento	linha espectral (nm)
Ca	317,933
K	769,896
Mg	285,213
Na	589,592
P	213,618
S	180,731

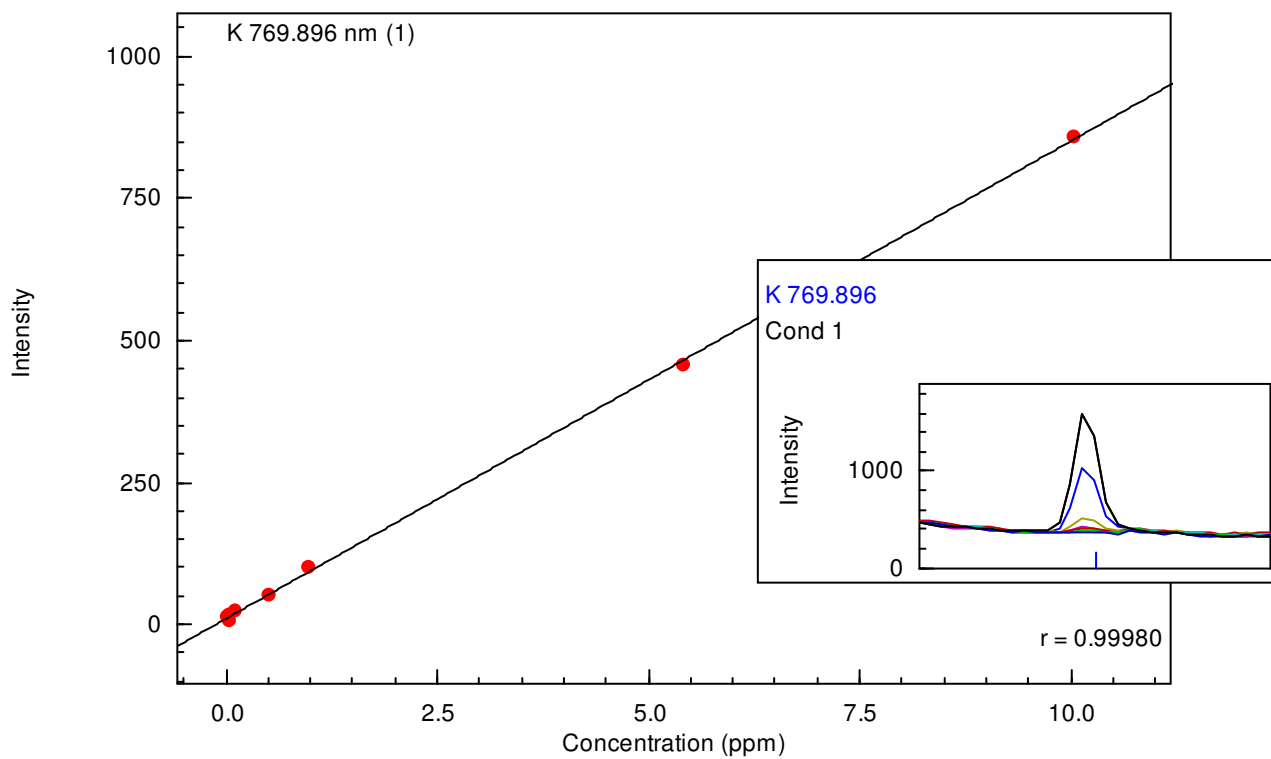


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 5.943743e-004 Weight: None  
b = 0.0000000 d = -0.0752639 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	28.6005	-0.0583	-0.0583
CAL2	PD P 1	0.0245	50.6000	-0.0452	-0.0697
CAL3	PD P 2	0.0375	118.9827	-0.0045	-0.0420
CAL4	PD P 3	0.1120	254.2167	0.0758	-0.0362
CAL5	PD P 4	0.4935	1086.1090	0.5700	0.0768
CAL6	PD P 5	0.9760	2007.6280	1.1200	0.1420
CAL7	PD P 6	5.4004	9241.9260	5.4200	0.0175
CAL8	PD P 7	10.0265	16944.9000	10.0000	-0.0301

**Figura 1:** Curva de calibração, perfil de emissão e pontos de intensidade para Ca em biodiesel.

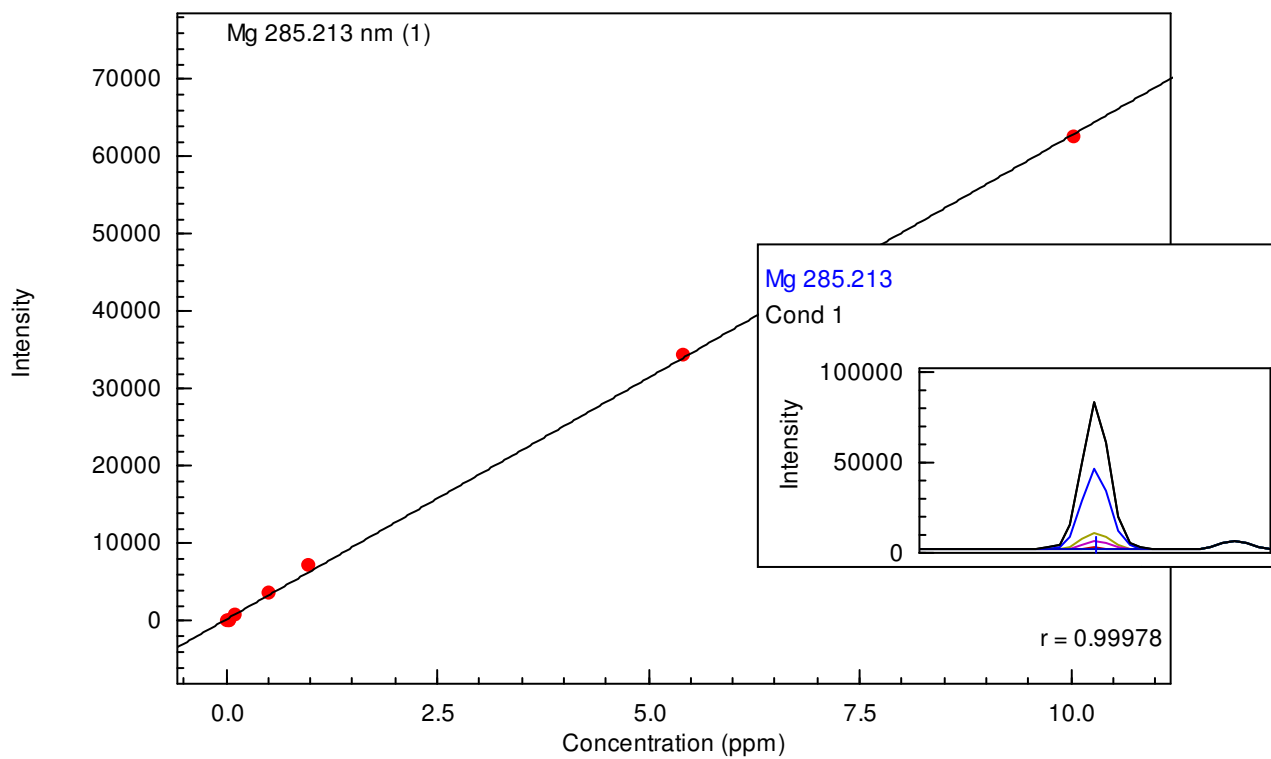


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 0.0118946 Weight: None  
 b = 0.0000000 d = -0.1415523 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	14.9208	0.0359	0.0359
CAL2	PD P 1	0.0245	16.4284	0.0539	0.0294
CAL3	PD P 2	0.0375	6.4807	-0.0645	-0.1020
CAL4	PD P 3	0.1120	25.7061	0.1640	0.0522
CAL5	PD P 4	0.4935	51.5025	0.4710	-0.0225
CAL6	PD P 5	0.9760	99.8506	1.0500	0.0701
CAL7	PD P 6	5.4004	456.1703	5.2800	-0.1160
CAL8	PD P 7	10.0265	859.2867	10.1000	0.0528

**Figura 2:** Curva de calibração, perfil de emissão e pontos de intensidade para K em biodiesel.

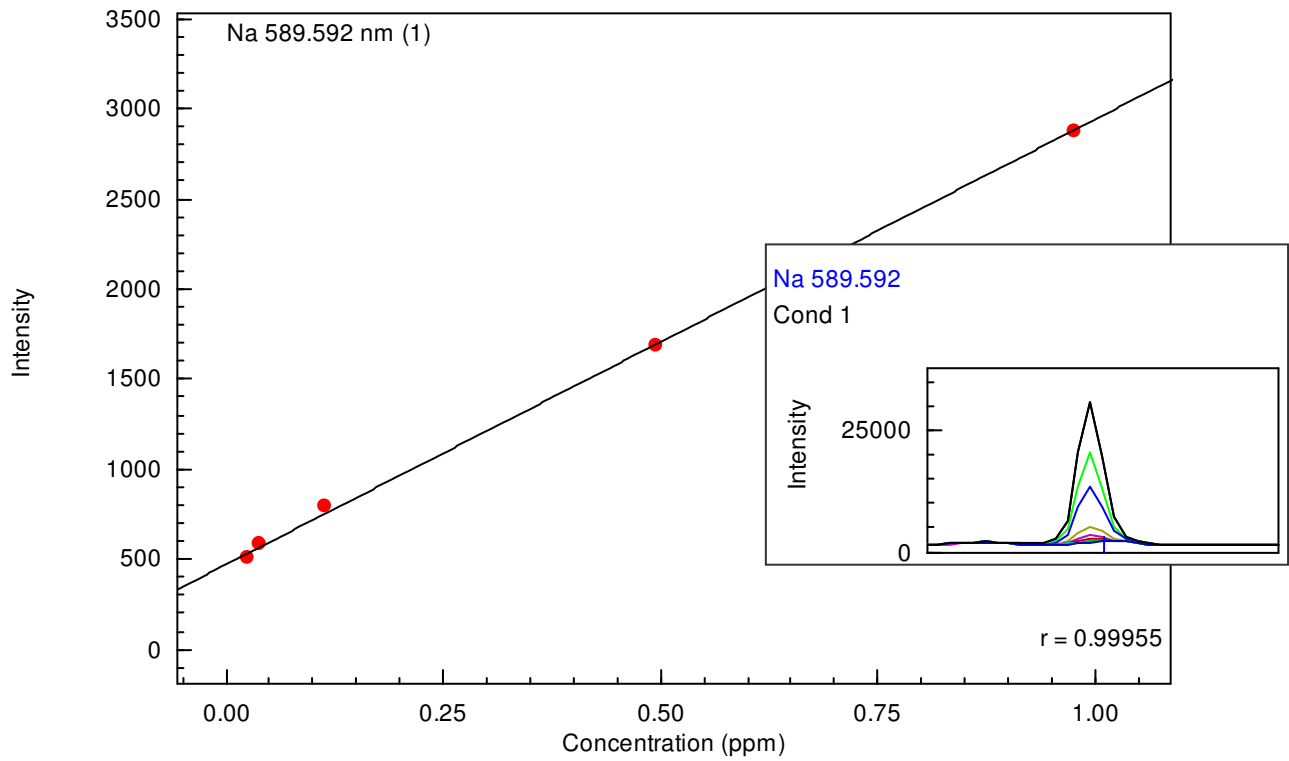


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 1.599035e-004 Weight: None  
 b = 0.0000000 d = -0.0513424 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	27.8763	-0.0469	-0.0469
CAL2	PD P 1	0.0245	160.4937	-0.0257	-0.0502
CAL3	PD P 2	0.0375	196.4340	-0.0199	-0.0574
CAL4	PD P 3	0.1120	744.5730	0.0677	-0.0443
CAL5	PD P 4	0.4935	3624.9040	0.5280	0.0348
CAL6	PD P 5	0.9760	7378.8790	1.1300	0.1530
CAL7	PD P 6	5.4004	34519.1300	5.4700	0.0680
CAL8	PD P 7	10.0265	62670.7600	9.9700	-0.0566

**Figura 3:** Curva de calibração para Mg, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel.

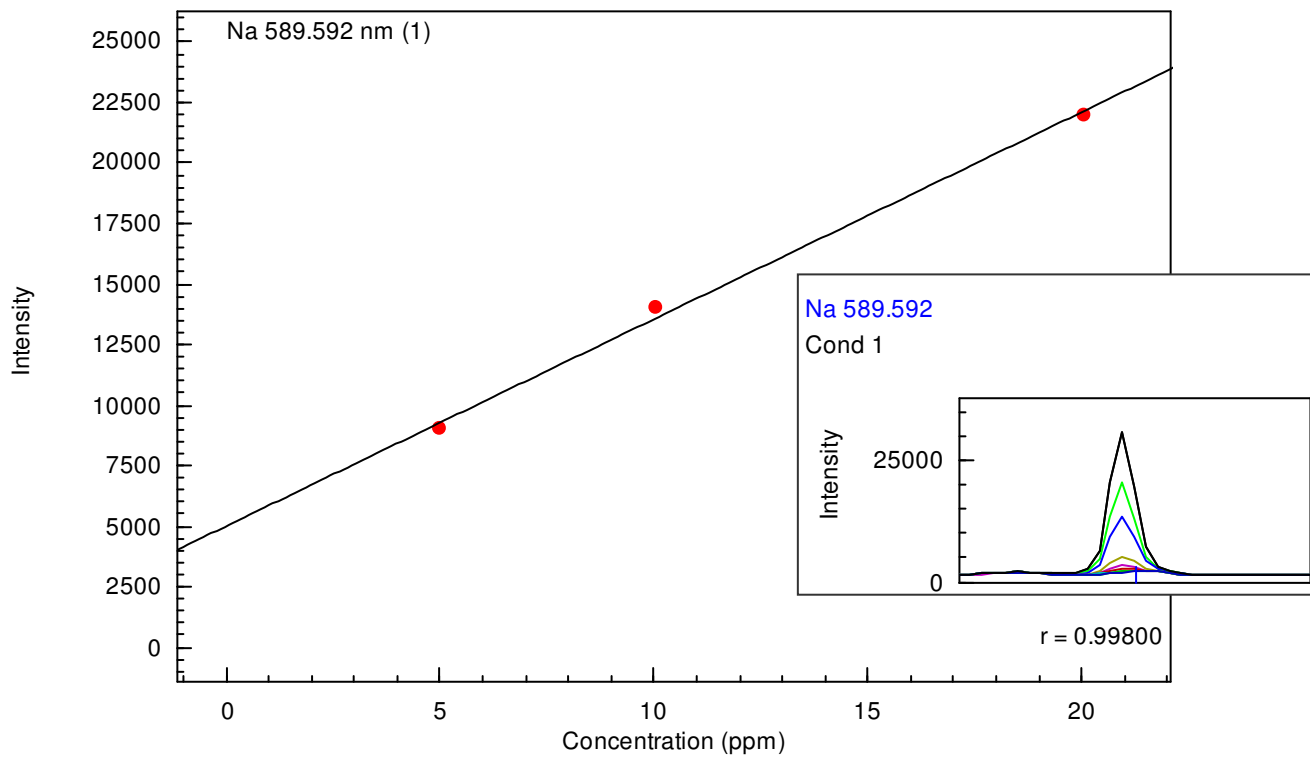


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 4.047194e-004 Weight: None  
 b = 0.0000000 d = -0.1926459 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	445.6356	-0.0123	-0.0123
CAL2	PD P 1	0.0245	512.8233	0.0149	-0.0096
CAL3	PD P 2	0.0375	586.5250	0.0447	0.0072
CAL4	PD P 3	0.1120	800.6718	0.1310	0.0194
CAL5	PD P 4	0.4935	1686.4540	0.4900	-0.0036
CAL6	PD P 5	0.9760	2884.7210	0.9750	-0.0011

**Figura 4:** Curva de calibração para Na, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel (baixa concentração).

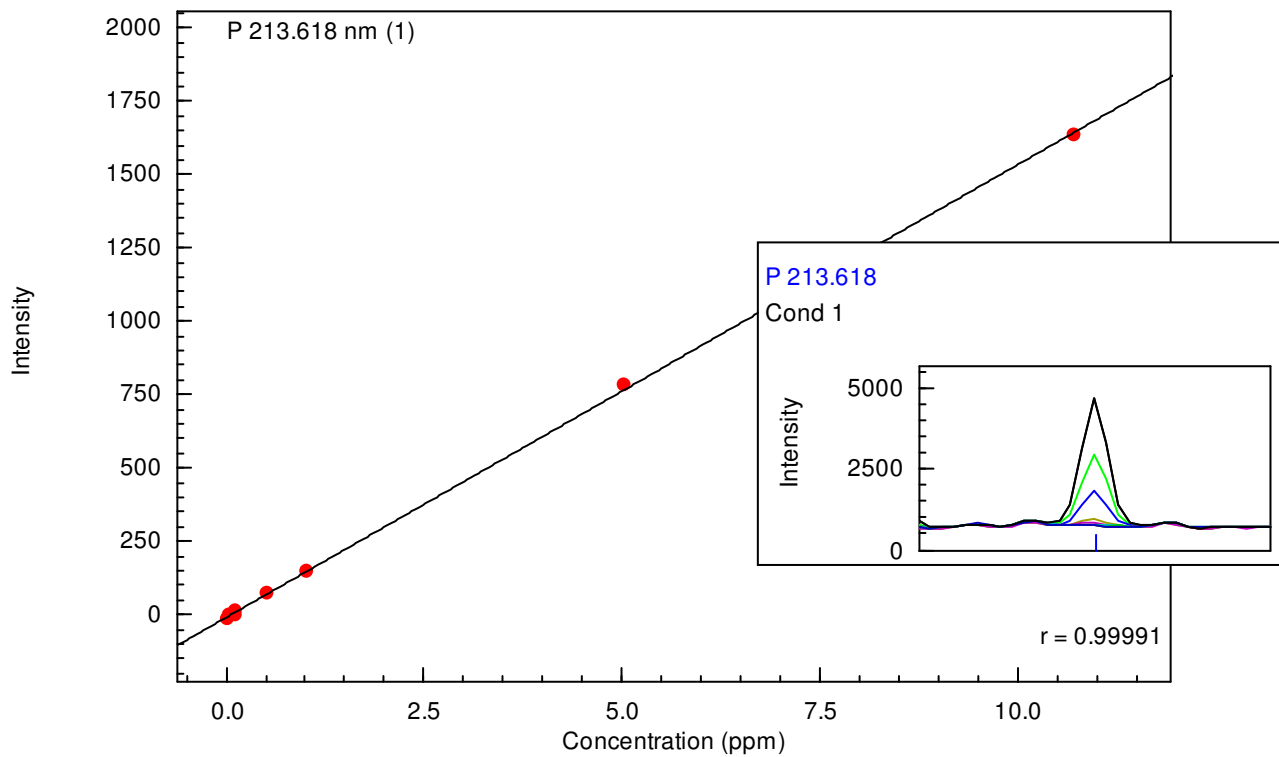


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 0.0011692 Weight: None  
b = 0.0000000 d = -5.894620 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL7	PD P 6	5.4004	9028.5270	4.9600	-0.4360
CAL8	PD P 7	10.0265	14091.7700	10.6000	0.5550
CAL9	PD P 8	20.0578	22011.1700	19.8000	-0.2170

**Figura 5:** Curva de calibração para Na, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel (alta concentração).

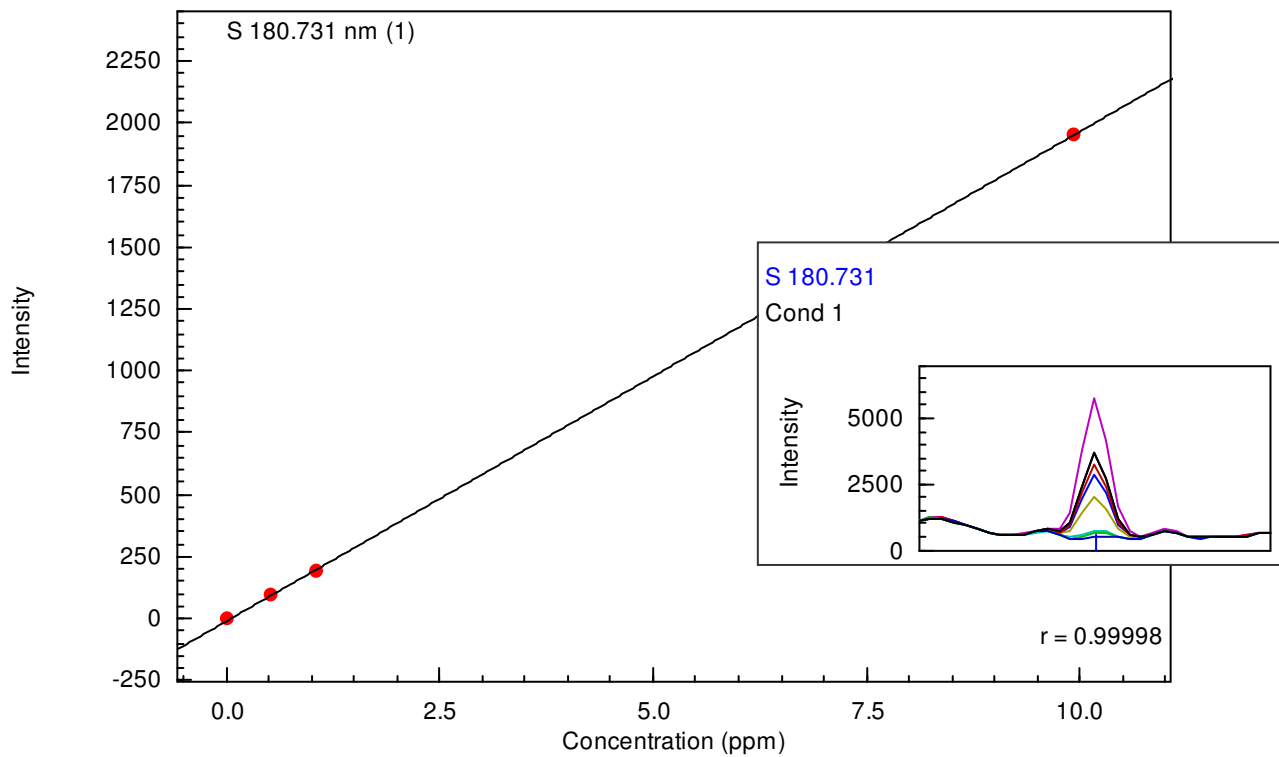


Equation:  $Conc = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000      c = 0.0064728      Weight: None  
 b = 0.0000000      d = 0.0438226      Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	-13.9733	-0.0466	-0.0466
CAL2	PD P 1	0.0410	-1.1367	0.0365	-0.0045
CAL3	PD P 2	0.1029	11.4711	0.1180	0.0152
CAL4	PD P 3	0.1060	2.2193	0.0582	-0.0478
CAL5	PD P 4	0.5180	75.3785	0.5320	0.0137
CAL6	PD P 5	1.0025	151.0708	1.0200	0.0192
CAL7	PD P 6	5.0268	785.8066	5.1300	0.1030
CAL8	PD P 7	10.6926	1637.0640	10.6000	-0.0525

**Figura 6:** Curva de calibração para P, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel.

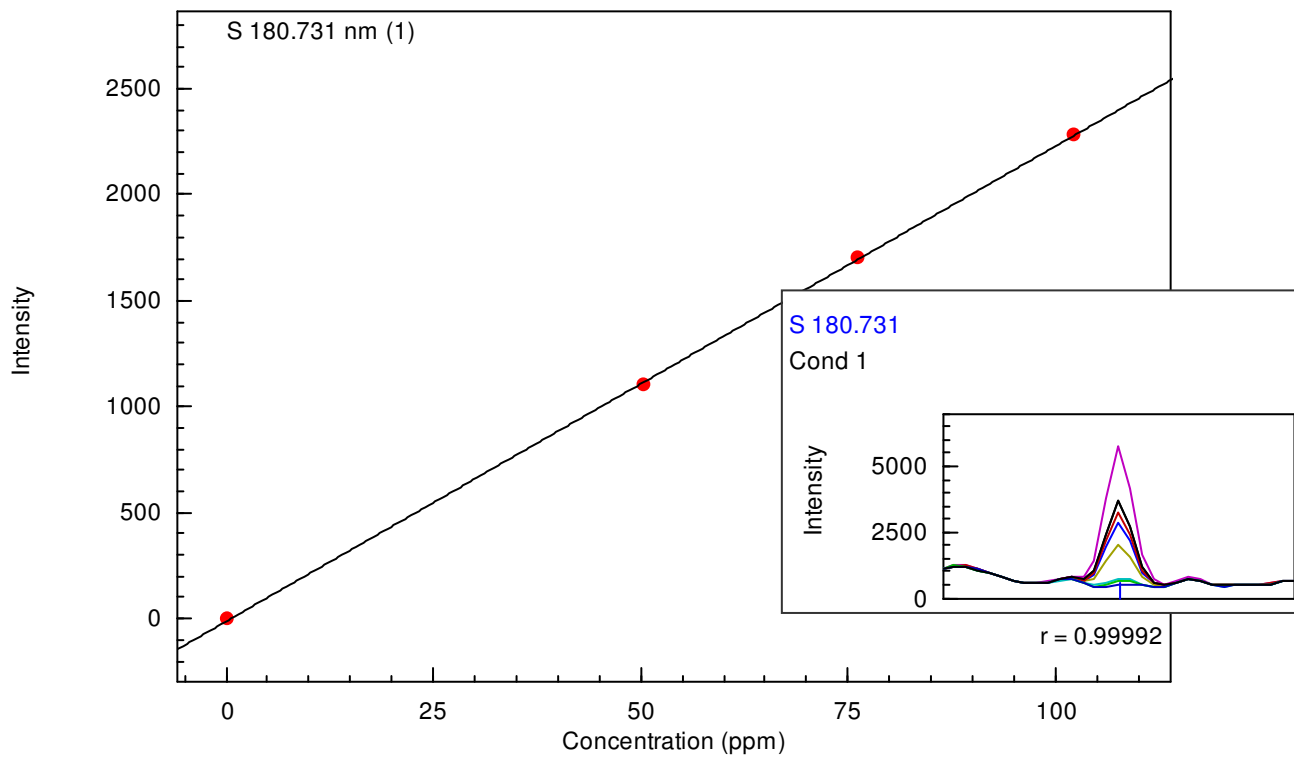


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000 c = 0.0050574 Weight: None  
 b = 0.0000000 d = 0.0360303 Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	-0.6015	0.0330	0.0330
CAL5	PD P 4	0.5130	93.4589	0.5090	-0.0043
CAL6	PD P 5	1.0500	194.1515	1.0200	-0.0321
CAL8	PD P 7	9.9171	1954.4740	9.9200	0.0034

**Figura 7:** Curva de calibração para S, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel (baixa concentração).

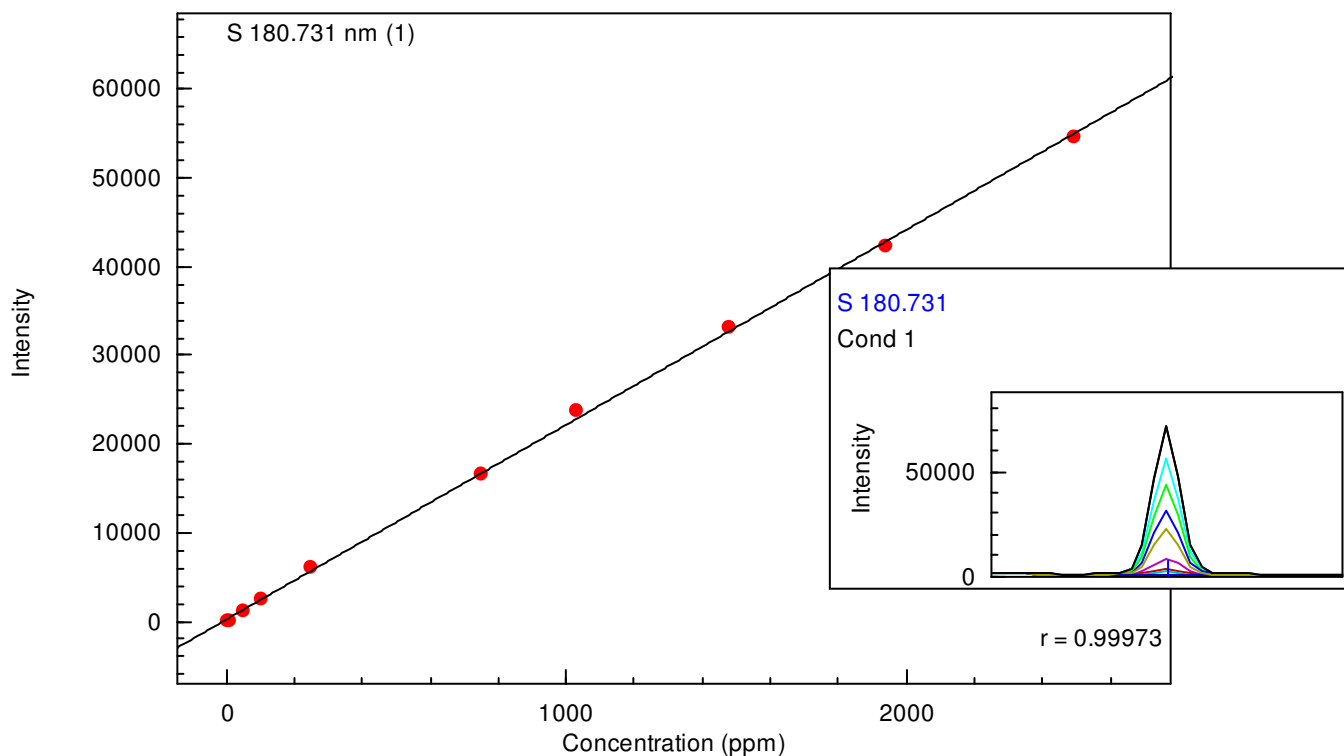


Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000      c = 0.0445974      Weight: None  
 b = 0.0000000      d = 0.3689328      Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL1	Branco	0.0000	-0.6015	0.3420	0.3420
CAL10	PD SB 9	50.3637	1102.7240	49.5000	-0.8160
CAL11	PD SB 10	76.2162	1707.8200	76.5000	0.3170
CAL12	PD SB 11	102.1200	2285.0680	102.0000	0.1570

**Figura 8:** Curva de calibração para S, perfil de emissão e pontos de intensidade em biodiesel (alta concentração).



Equation:  $\text{Conc} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

Factor: a = 0.0000000      c = 0.0454408      Weight: None  
 b = 0.0000000      d = -13.74187      Origin: None

Class	Sample Name	Set Conc	Intensity	Conc	Diff of Conc
CAL4	PD S 3	4.9377	67.3445	-10.7000	-15.6000
CAL5	PD S 4	10.0153	175.5541	-5.7600	-15.8000
CAL7	PD S 6	49.6154	1193.2250	40.5000	-9.1400
CAL9	PD S 8	100.0344	2494.7450	99.6000	-0.4130
CAL10	PD S 9	250.1025	6206.8640	268.0000	18.2000
CAL12	PD S11	746.5000	16603.5500	741.0000	-5.7600
CAL13	PD S12	1025.6980	23852.8600	1070.0000	44.5000
CAL14	PD S13	1477.1410	33247.2700	1500.0000	19.9000
CAL15	PD S14	1935.9300	42478.3800	1920.0000	-19.4000
CAL16	PD S15	2489.2760	54721.7600	2470.0000	-16.4000

**Figura 9:** Curva de calibração para S, perfil de emissão e pontos de intensidade em diesel mineral.

### 3. Resultados

A partir das equações de regressão linear de primeira ordem, obtidas nas curvas de calibração mostradas anteriormente, foram calculadas as concentrações dos elementos presentes em amostras de

biodiesel e diesel mineral:

Estas análises dividiram-se em 5 séries, quais sejam:

- Amostras de biodiesel “spike” diluído (amostras “SP”)
- Amostras de biodiesel comercial diluído (amostras “B”)
- Amostras de biodiesel “spike” puro (amostras “SP PURO”)
- Amostras de biodiesel comercial puro (amostras “B PURO”)
- Amostras de diesel mineral puro

Para amostras diluídas, foram preparadas duas diluições (R1 e R2), anotando os fatores de diluição, que foram inseridos diretamente na tabela de análise do equipamento, sendo efetuadas duas repetições de análise para cada diluição, cada uma com três leituras repetidas. Os valores apresentados em cada entrada das tabelas de resultados perfazem a média destas três leituras repetidas.

Para amostras puras foram efetuadas duas repetições de análise, cada uma com três leituras repetidas.

Para amostras tipo “spike” puro foram realizadas apenas as amostras 4, 5 e 7, em função de não haver volume de amostra suficiente para análise por ICP-OES.

Os limites de detecção foram calculados através do último ponto da curva de intensidade detectada e quantificada, conforme os padrões preparados e cujas concentrações foram apresentadas nas **Tabelas 1 e 2**.

A seguir são apresentados os resultados obtidos:

Ca em biodiesel (spike, diluído)				K em biodiesel (spike, diluído)			
Amostra	Ca (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	K (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
SP1 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP1 R1	0,17	0,18	<b>0,15</b>
SP1 R1	< 0,02	< 0,02		SP1 R1	0,18		
SP1 R2	< 0,02	< 0,02		SP1 R2	0,17	0,13	
SP1 R2	< 0,02	< 0,02		SP1 R2	0,08		
SP2 R1	0,68	0,66	<b>0,69</b>	SP2 R1	0,63	0,66	<b>0,72</b>
SP2 R1	0,64			SP2 R1	0,68		
SP2 R2	0,71	0,73		SP2 R2	0,88	0,79	
SP2 R2	0,74			SP2 R2	0,69		
SP3 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP3 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>
SP3 R1	< 0,02	< 0,02		SP3 R1	< 0,02	< 0,02	
SP3 R2	< 0,02	< 0,02		SP3 R2	< 0,02	< 0,02	
SP3 R2	< 0,02	< 0,02		SP3 R2	< 0,02	< 0,02	
SP4 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP4 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>
SP4 R1	< 0,02	< 0,02		SP4 R1	< 0,02	< 0,02	
SP4 R2	< 0,02	< 0,02		SP4 R2	< 0,02	< 0,02	
SP4 R2	< 0,02	< 0,02		SP4 R2	< 0,02	< 0,02	
SP5 R1	0,23	0,22	<b>0,19</b>	SP5 R1	0,52	0,38	<b>0,35</b>
SP5 R1	0,22			SP5 R1	0,25		
SP5 R2	0,17	0,17		SP5 R2	0,30	0,32	
SP5 R2	0,17			SP5 R2	0,35		
SP6 R1	0,53	0,56	<b>0,48</b>	SP6 R1	0,78	0,69	<b>0,64</b>
SP6 R1	0,59			SP6 R1	0,59		
SP6 R2	0,38	0,39		SP6 R2	0,74	0,60	
SP6 R2	0,41			SP6 R2	0,46		
SP7 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP7 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>
SP7 R1	< 0,02	< 0,02		SP7 R1	< 0,02	< 0,02	
SP7 R2	< 0,02	< 0,02		SP7 R2	< 0,02	< 0,02	
SP7 R2	< 0,02	< 0,02		SP7 R2	< 0,02	< 0,02	

**Tabela 4:** Resultados de análise para Ca e K em biodiesel, amostras “spike” diluídas.

Mg em biodiesel (spike, diluído)				Na em biodiesel (spike, diluído)			
Amostra	Mg (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	Na (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
SP1 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP1 R1	0,36	0,36	<b>0,46</b>
SP1 R1	< 0,02	< 0,02		SP1 R1	0,37		
SP1 R2	< 0,02	< 0,02		SP1 R2	0,55	0,55	
SP1 R2	< 0,02	< 0,02		SP1 R2	0,56		
SP2 R1	0,30	0,30	<b>0,33</b>	SP2 R1	3,93	3,88	<b>3,97</b>
SP2 R1	0,30			SP2 R1	3,82		
SP2 R2	0,36	0,37		SP2 R2	4,02	4,06	
SP2 R2	0,37			SP2 R2	4,10		
SP3 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP3 R1	0,56	0,57	<b>0,61</b>
SP3 R1	< 0,02	< 0,02		SP3 R1	0,58		
SP3 R2	< 0,02	< 0,02		SP3 R2	0,64	0,65	
SP3 R2	< 0,02	< 0,02		SP3 R2	0,65		
SP4 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP4 R1	0,86	0,87	<b>0,53</b>
SP4 R1	< 0,02	< 0,02		SP4 R1	0,88		
SP4 R2	< 0,02	< 0,02		SP4 R2	0,20	0,19	
SP4 R2	< 0,02	< 0,02		SP4 R2	0,17		
SP5 R1	0,12	0,12	<b>0,12</b>	SP5 R1	0,65	0,65	<b>0,55</b>
SP5 R1	0,12			SP5 R1	0,66		
SP5 R2	0,12	0,12		SP5 R2	0,46	0,45	
SP5 R2	0,11			SP5 R2	0,44		
SP6 R1	0,05	0,05	<b>0,04</b>	SP6 R1	0,57	0,57	<b>0,73</b>
SP6 R1	0,05			SP6 R1	0,58		
SP6 R2	0,02	0,02		SP6 R2	0,87	0,89	
SP6 R2	0,03			SP6 R2	0,90		
SP7 R1	< 0,02	< 0,02	<b>&lt; 0,02</b>	SP7 R1	0,83	0,82	<b>0,69</b>
SP7 R1	< 0,02	< 0,02		SP7 R1	0,81		
SP7 R2	< 0,02	< 0,02		SP7 R2	0,55	0,57	
SP7 R2	< 0,02	< 0,02		SP7 R2	0,59		

**Tabela 5:** Resultados de análise para Mg e Na em biodiesel, amostras “spike” diluídas.

**Tabela 6:** Resultados de análise para P e S em biodiesel, amostras “spike” diluídas.

P em biodiesel (spike, diluído)				S em biodiesel (spike, diluído)			
Amostra	P (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	S (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
SP1 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	SP1 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
SP1 R1	< 0,02						
SP1 R2	< 0,02						
SP1 R2	< 0,02						
SP2 R1	0,34	0,32	0,34	SP2 R1	1,55	1,58	1,59
SP2 R1	0,30						
SP2 R2	0,36	0,35					
SP2 R2	0,35						
SP3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	SP3 R1	2,96	2,89	2,93
SP3 R1	< 0,02						
SP3 R2	< 0,02						
SP3 R2	< 0,02						
SP4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	SP4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
SP4 R1	< 0,02						
SP4 R2	< 0,02						
SP4 R2	< 0,02						
SP5 R1	0,09	0,09	0,08	SP5 R1	4,19	4,14	4,16
SP5 R1	0,09						
SP5 R2	0,11	0,08					
SP5 R2	0,06						
SP6 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	SP6 R1	2,70	2,61	2,54
SP6 R1	< 0,02						
SP6 R2	< 0,02						
SP6 R2	< 0,02						
SP7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	SP7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
SP7 R1	< 0,02						
SP7 R2	< 0,02						
SP7 R2	< 0,02						

Ca em biodiesel (comercial diluído)				K em biodiesel (comercial, diluído)			
Amostra	Ca (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	K (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
B1 R1	0,72	0,63	0,59	B1 R1	0,69	0,69	0,73
B1 R1	0,55						
B1 R2	0,57	0,56					
B1 R2	0,54						
B2 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B2 R1	0,10	0,17	0,20
B2 R1	< 0,02						
B2 R2	< 0,02	< 0,02					
B2 R2	< 0,02						
B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R1	< 0,02						
B3 R2	< 0,02	< 0,02					
B3 R2	< 0,02						
B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R1	< 0,02						
B4 R2	< 0,02	< 0,02					
B4 R2	< 0,02						
B5 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B5 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B5 R1	< 0,02						
B5 R2	< 0,02	< 0,02					
B5 R2	< 0,02						
B6 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B6 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B6 R1	< 0,02						
B6 R2	< 0,02	< 0,02					
B6 R2	< 0,02						
B7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R1	< 0,02						
B7 R2	< 0,02	< 0,02					
B7 R2	< 0,02						

**Tabela 7:** Resultados de análise para Ca e K em biodiesel, amostras “comercial” diluídas.

Mg em biodiesel (comercial, diluído)				Na em biodiesel (comercial, diluído)			
Amostra	Mg (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	Na (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
B1 R1	0,05	0,05	0,05	B1 R1	0,36	0,33	0,32
B1 R1	0,05			B1 R1	0,29		
B1 R2	0,06	0,05	0,05	B1 R2	0,32	0,32	0,32
B1 R2	0,05			B1 R2	0,31		
B2 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B2 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B2 R1	< 0,02			B2 R1	< 0,02		
B2 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B2 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B2 R2	< 0,02			B2 R2	< 0,02		
B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R1	< 0,02			B3 R1	< 0,02		
B3 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B3 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R2	< 0,02			B3 R2	< 0,02		
B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R1	< 0,02			B4 R1	< 0,02		
B4 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B4 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R2	< 0,02			B4 R2	< 0,02		
B5 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B5 R1	0,53	0,54	0,44
B5 R1	< 0,02			B5 R1	0,54		
B5 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B5 R2	0,35	0,35	0,35
B5 R2	< 0,02			B5 R2	0,36		
B6 R1	0,47	0,47	0,53	B6 R1	0,19	0,19	0,21
B6 R1	0,47			B6 R1	0,19		
B6 R2	0,58	0,58	0,53	B6 R2	0,24	0,23	0,21
B6 R2	0,58			B6 R2	0,23		
B7 R1	0,26	0,26	0,23	B7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R1	0,26			B7 R1	< 0,02		
B7 R2	0,19	0,19	0,23	B7 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R2	0,19			B7 R2	< 0,02		

**Tabela 8:** Resultados de análise para Mg e Na em biodiesel, amostras “comercial” diluídas

P em biodiesel (comercial, diluído)				S em biodiesel (comercial, diluído)			
Amostra	P (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)	Amostra	S (ppm)	Média das leituras (ppm)	Média da amostra (ppm)
B1 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B1 R1	1,37	1,61	1,46
B1 R1	< 0,02			B1 R1	1,84		
B1 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B1 R2	1,29	1,32	1,46
B1 R2	< 0,02			B1 R2	1,35		
B2 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B2 R1	2,95	2,99	2,88
B2 R1	< 0,02			B2 R1	3,02		
B2 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B2 R2	2,91	2,78	2,88
B2 R2	< 0,02			B2 R2	2,65		
B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B3 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R1	< 0,02			B3 R1	< 0,02		
B3 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B3 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R2	< 0,02			B3 R2	< 0,02		
B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B4 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R1	< 0,02			B4 R1	< 0,02		
B4 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B4 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R2	< 0,02			B4 R2	< 0,02		
B5 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B5 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B5 R1	< 0,02			B5 R1	< 0,02		
B5 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B5 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B5 R2	< 0,02			B5 R2	< 0,02		
B6 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B6 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B6 R1	< 0,02			B6 R1	< 0,02		
B6 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B6 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B6 R2	< 0,02			B6 R2	< 0,02		
B7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B7 R1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R1	< 0,02			B7 R1	< 0,02		
B7 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	B7 R2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R2	< 0,02			B7 R2	< 0,02		

**Tabela 9:** Resultados de análise para P e S em biodiesel, amostras “comercial” diluídas.

<b>Amostra</b>	<b>Ca (ppm)</b>	<b>K (ppm)</b>	<b>Mg (ppm)</b>	<b>Na (ppm)</b>	<b>P (ppm)</b>	<b>S (ppm)</b>
SP4 PURO R1	< 0,02	< 0,02	0,02	0,04	< 0,02	< 0,02
SP4 PURO R2	< 0,02	< 0,02	0,01	0,03	< 0,02	< 0,02
SP5 PURO R1	0,07	0,07	0,06	0,13	< 0,02	1,40
SP5 PURO R2	0,06	0,07	0,06	0,13	< 0,02	1,48
SP7 PURO R1	< 0,02	0,03	< 0,02	0,09	< 0,02	< 0,02
SP7 PURO R2	< 0,02	0,03	< 0,02	0,09	< 0,02	< 0,02

**Tabela 10:** Resultados de análise para amostras “spike” puras.

<b>Amostra</b>	<b>Ca (ppm)</b>	<b>K (ppm)</b>	<b>Mg (ppm)</b>	<b>Na (ppm)</b>	<b>P (ppm)</b>	<b>S (ppm)</b>
B1 R1 PURO	<b>0,25</b>	<b>0,18</b>	< 0,02	0,06	< 0,02	<b>0,58</b>
B1 R2 PURO	<b>0,24</b>	<b>0,15</b>	< 0,02	0,02	< 0,02	<b>0,56</b>
B2 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>1,17</b>
B2 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>1,17</b>
B3 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B3 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B4 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B5 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>0,09</b>	< 0,02	< 0,02
B5 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>0,09</b>	< 0,02	< 0,02
B6 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	<b>0,30</b>	<b>0,13</b>	< 0,02	< 0,02
B6 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	<b>0,29</b>	<b>0,13</b>	< 0,02	< 0,02
B7 R1 PURO	< 0,02	< 0,02	<b>0,13</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
B7 R2 PURO	< 0,02	< 0,02	<b>0,13</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02

**Tabela 11:** Resultados de análise para amostras “comercial” puras.

<b>S em diesel</b>		
Amostra	S em diesel (ppm)	Média
741102DS R1	1570	<b>1550</b>
741102DS R2	1530	
742126VY R1	1210	<b>1210</b>
742126VY R2	1210	
742127DY R1	1220	<b>1225</b>
742127DY R2	1230	
742128DY R1	1220	<b>1215</b>
742128DY R2	1210	
742132VY R1	1230	<b>1235</b>
742132VY R2	1240	
745101DY R1	1490	<b>1495</b>
745101DY R2	1500	
748102DY R1	1490	<b>1515</b>
748102DY R2	1540	
756113DY R1	1480	<b>1470</b>
756113DY R2	1460	
757102DY R1	1380	<b>1380</b>
757102DY R2	1380	
757104DY R1	1450	<b>1450</b>
757104DY R2	1450	
251 103 DZ1 R1	2550	<b>2545</b>
251 103 DZ1 R2	2540	
251 110 DY R1	2450	<b>2465</b>
251 110 DY R2	2480	
251 115 DZ1 R1	2610	<b>2605</b>
251 115 DZ1 R2	2600	

**Tabela 12:** Resultados de análise para S em diesel mineral.

#### **4. Comentários e Conclusão**

Os resultados de análise obtidos para análise quantitativa de Na, K, Ca, Mg, P e S em amostras de biodiesel e diesel mineral, utilizando equipamento ICPE-9000 Shimadzu, e descritas no presente relatório de análise, confirmam a operacionalidade e possibilidade de utilização do equipamento para atender exigências da resolução 07 da ANP, utilizando as normas EN 14538 e EN14107.

Pode ser ressaltado ainda que a utilização de oxigênio como gás de arraste permite a utilização de vista axial, mantendo-se sua sensibilidade usual e evitando interferências espectrais, comuns em análise de amostras orgânicas.

Testes utilizando biodiesel puro, embora preliminares, permitem inferir que a utilização de metodologia de análise por adição de padrão interno, podem resultar em uma alternativa a preparação de amostras, ainda que o procedimento seja diluição simples.