

Desenvolvimento de método para extração de Na, K, Ca e Mg em amostras de gordura animal empregando RP-DLLME

RESUMO

Pamella Custódio
pamellac@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Medianeira, Paraná,
Brasil

Éder Lisandro de Moraes Flores
eder@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Medianeira, Paraná,
Brasil

Nathieli Thomas
nathielit.2015@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Medianeira, Paraná,
Brasil

Oldair Donizeti Leite
oldairleite@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Medianeira, Paraná,
Brasil

Cristiane Canan
canan@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Medianeira, Paraná,
Brasil

No presente trabalho foi desenvolvido um método empregando microextração dispersiva líquido-líquido em fase reversa (RP-DLLME) para posterior determinação de Na, K, Ca e Mg em gordura bovina por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS). Para executar a etapa de extração/pré-concentração dos analitos empregou-se uma mistura de dois solventes, um dispersor e um extrator, que foi adicionada em cada amostra em volumes e concentrações adequados. A extração dos analitos ocorreu após adição da mistura de dispersor-extrator e a fase sedimentada formou-se mediante centrifugação. Foram avaliados alguns parâmetros sobre a eficiência da extração como: a solubilização preliminar das amostras (tipo e volume de solvente) e de solvente dispersor e proporção com relação ao extrator. Para a determinação dos analitos por F AAS, foi feita calibração externa com soluções de referência aquosas. As curvas de calibração para Na, K, Ca e Mg foram lineares entre 0,1 e 2,0 mg L⁻¹. O método desenvolvido foi considerado viável para a determinação de Na, K, Ca e Mg em gordura bovina. Como principais aspectos que caracterizam o método, destaca-se a simplicidade de operação, o baixo custo, baixo consumo de reagentes de acordo com os princípios da Química Verde, uso de equipamentos de fácil operação, alta frequência analítica, além de baixos limites de quantificação para determinação dos analitos por F AAS.

PALAVRAS-CHAVE: Gordura bovina. Biodiesel. Microextração.

1. INTRODUÇÃO

Quando a matéria prima para a fabricação de biodiesel for considerada resíduo de qualquer outra atividade, como é o caso do sebo bovino, confere a esse produto final maior importância em aspectos ambientais. O mercado consolidado para sebo é a fabricação de sabões e o excedente deve ser incinerado ou destinado a aterro sanitário. A integração do uso de resíduos de matadouros com produção de biodiesel vem minimizar impactos ambientais (CUNHA et al., 2009). A escolha pela matéria-prima frequentemente depende de decisões políticas. O sebo bovino apresenta-se como menor custo dentre as opções, por ser um subproduto da agroindústria e por ter menor demanda no mercado (KNOTHE et al., 2006).

O relatório da ANP referente ao mês de dezembro de 2015 cita o funcionamento de 53 indústrias produtoras de biodiesel no Brasil com produção de 324.661 m³. Os dados referentes às matérias-primas utilizadas em todo território nacional estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Matérias-primas usadas na produção de biodiesel no Brasil, relatório mensal (ANP 2015).

Matérias-primas	Produção total (%)	m ³
Óleo de soja	68,97	223.918,69
Gordura bovina	24,7	80.191,27
Óleo caroço de algodão	4,15	13.473,43
Gordura de porco	0,71	2.305,09
Óleo residual de fritura	0,44	1.428,51
Gordura de frango	0,05	162,3305
Outros materiais graxos	0,98	3.181,68
TOTAL		324.661

Fonte: Relatório mensal da ANP, dezembro de 2015.

Os metais presentes no biodiesel têm origens diversas, podendo ser absorvidos pela planta a partir do solo, ou pelo uso de fertilizantes. A contaminação também pode ocorrer durante o processo de esmagamento dos grãos para obtenção do óleo, durante o processo de refinamento, pelo contato com equipamentos, armazenamento e transporte (KNOTHE, 2006). A contaminação de metais geralmente ocorre em baixas concentrações, mas suficientes para causar efeitos indesejáveis à qualidade do biodiesel. Sódio e potássio estão associados à formação de cinzas no motor e o cálcio e potássio são responsáveis pela formação de sabões que podem formar depósitos em peças do motor, principalmente na bomba de injeção.

Para a determinação de Na, K, Ca e Mg, além dos métodos de preparo de amostra convencionais como a diluição em xileno, métodos alternativos podem ser empregados, dentre as quais destacam-se os que utilizam da microextração. Diversos métodos de extração de metais foram desenvolvidos recentemente para diferentes amostras (EL-SHAHAWI e AL-SAIDI, 2013). O uso da microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa (RP-DLLME), foi descrito por Lopez-Garcia, et al. (2014) para extração direta de metais em amostras de óleo comestível.

A RP-DLLME é um método de extração onde a amostra orgânica é submetida a injeção rápida de uma mistura adequada de solventes dispersor e extrator (fase aquosa) promovendo a extração e pré-concentração dos analitos. O uso de solventes é mínimo e a fase aquosa sedimentada após centrifugação pode ser analisada diretamente em HPLC, ICP OES e FAAS (DAIRI et al., 2015; LIU et al., 2013; GODOY-CABALLERO et al., 2013).

Com o emprego desse método é possível reduzir erros resultantes dos procedimentos analíticos com muitos estágios, diminuir impactos sobre o meio ambiente e riscos ao operador. A redução do uso de solventes orgânicos é expressiva e pode ser traduzida no volume utilizado, e consequentemente no tratamento de resíduos. Assim, o

desenvolvimento de métodos que empreguem a microextração está de acordo com os princípios da Química Verde referentes a geração de resíduos e uso de reagentes com menor toxicidade (FARIAS e FÁVARO, 2011; SPIETELUN et al., 2014).

2. METODOLOGIA

A determinação de Na, K, Ca e Mg foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA 240FS, Austrália). Sódio e potássio foram determinados por espectrometria de emissão atômica e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos com o procedimento RP-DLLME foram comparados com os obtidos após decomposição por via úmida em forno de micro-ondas modelo Multiwave Go, Anton Parr, Áustria. O programa de decomposição consistiu de irradiação por 10 min a 100 °C; 10 min a 180 °C e resfriamento. Empregou-se 0,25 g de gordura animal e 6,0 mL de HNO₃ concentrado. Após o programa de decomposição, a solução resultante foi aferida a 25,0 mL com água ultrapurificada.

2.1 PROCEDIMENTO DE RP-DLLME UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO Na, K, Ca e Mg EM GORDURA ANIMAL.

Foram pesados 5,0 g de amostra em tubos de polipropileno com capacidade de 15 mL, adicionados 5,0 mL de xileno e levadas para aquecimento em banho-maria por cerca de 20 min até atingirem 75 °C, posteriormente foram adicionadas a elas 1,0 mL da mistura contendo os solventes dispersor e extrator. As amostras foram submetidas à agitação manual. Após, as amostras foram então submetidas à centrifugação pelo período de 15 min a 5600 g em temperatura ambiente. Após centrifugação, retirou-se (com auxílio de uma pipeta) parte da amostra para facilitar a retirada da fase sedimentada. A separação entre as fases tornou-se evidente sendo possível a extração da fase aquosa para balão volumétrico (5,0 mL) com auxílio de pipeta, onde aferiu-se com água ultrapurificada para posterior determinação por espectrometria atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

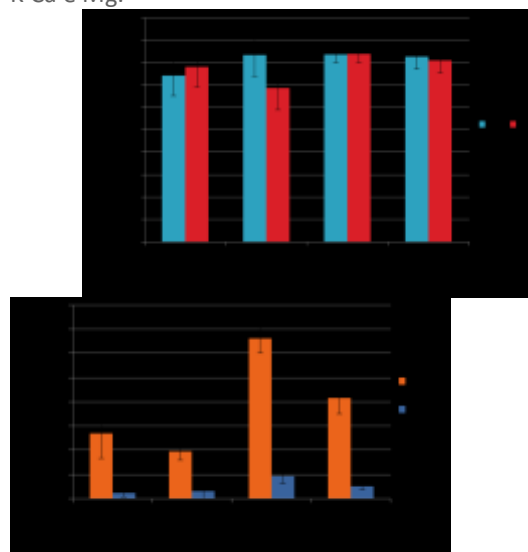
3.1 ESCOLHA DO SOLVENTE PARA SOLUBILIZAÇÃO DA GORDURA ANIMAL

Pelo fato da gordura animal estar na forma sólida em temperatura ambiente (20 a 25 °C), é necessário aquecimento prévio da amostra e sequencialmente, a adição de um volume adequado de solvente orgânico para a sua solubilização e para manter a amostra na forma líquida para a posterior execução do procedimento de extração proposto para extração dos analitos (RP-DLLME). Foram testados os solventes isopropanol, hexano, heptano e xileno. No caso do isopropanol a mistura entre amostra e solvente não permaneceu estável. Já para o solvente hexano, devido ao seu ponto de ebulição ser relativamente baixo (68 °C), não foi possível o uso deste devido à sua evaporação, já que a amostra deve ser aquecida a 80 °C para o procedimento RP-DLLME. O heptano apresentou boa solubilidade para a amostra de gordura animal, devido à formação de grumos. O solvente mais adequado para a solubilização e estabilização da amostra na forma líquida foi o xileno, que manteve a amostra solubilizada mesmo após o resfriamento da mistura. Dessa forma, este solvente foi selecionado para os ajustes posteriores das condições do procedimento RP-DLLME proposto.

3.2 EFEITO DA PROPORÇÃO ENTRE DISPERSOR E EXTRATOR

Dentre os parâmetros que podem afetar a eficiência do procedimento RP-DLLME, considera-se a proporção entre o agente dispersor e extrator, no caso da mistura entre n-propanol/HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (v/v). Nos gráficos 1 e 2 estão mostrados os resultados dos testes quando variou-se a proporção n-propanol/ HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ entre 50 e 80% (v/v). Todos os testes foram feitos em triplicata para cada condição.

Gráficos 1 e 2 – Efeito da Proporção da mistura dispersor/extrator na extração de Na, K Ca e Mg.



Como pode ser observado nos Gráficos 1 e 2, o uso da mistura n-propanol/HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ 70% (v/v) resultou nas melhores recuperações para todos analitos e também em menores valores de desvio-padrão relativo. Neste caso, considera-se a possibilidade de melhorar os resultados com o ajuste da concentração de HNO₃, que neste caso foi fixada em 2,0 mol L⁻¹. Assim, os resultados obtidos na condição ajustada foram comparados com os valores de concentração obtidos após à digestão por micro-ondas para os analitos, os quais estão descritos a seguir.

3.3. DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS APÓS DIGESTÃO

Os resultados de recuperação após a decomposição por micro-ondas estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Determinação de Na, K, Ca e Mg por F AAS após decomposição por micro-ondas.

Analito	Concentração (µg.g ⁻¹)
Na	18,6
K	23,2
Ca	<10
Mg	<10

Conforme pode ser observado na Tabela 2 e comparando com os resultados do Gráfico 1 para Na e K, os valores obtidos com o procedimento RP-DLLME proposto foram estatisticamente iguais quando comparados aos obtidos após a decomposição por micro-ondas. Entretanto, para os analitos Ca e Mg a quantificação não foi possível após decomposição por micro-ondas. Os resultados para Ca e Mg apresentaram também grande variação quanto ao desvio-padrão relativo. Isso ocorreu devido à baixa concentração destes analitos na amostra em estudo. Além disso, a massa de amostra empregada neste sistema de decomposição também é baixa (cerca de 0,25 g), devido a limitações do próprio equipamento de micro-ondas. Assim, serão necessários mais testes para ajuste das condições para determinar estes analitos.

4. CONCLUSÕES

Nos testes preliminares para o procedimento RP-DLLME proposto ficou evidenciado a viabilidade deste procedimento de preparo de amostras e suas vantagens, quanto ao baixo consumo de reagentes, possibilidade do uso de HNO₃ diluído e pela capacidade de quantificação de Ca, K, Ca e Mg, mesmo em baixas concentrações. Posteriormente, ainda serão necessários testes de ajuste da concentração de HNO₃ e também a aplicação à uma variedade maior de amostras.

Development of a method for extraction of Na, K, Ca and Mg in animal fat samples using RP-DLLME

ABSTRACT

In the present work, a method was developed using reverse-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Na, K, Ca and Mg in bovine fat by flame atomic absorption spectrometry (F AAS). To perform the extraction/preconcentration step of the analytes, a mixture of two solvents, one dispersant and an extractor was used, which was added in each sample in suitable volumes and concentrations. Extraction of the analytes occurred after addition of the dispersant-extractor mixture and the sedimented phase was formed by centrifugation. Some parameters were evaluated on the efficiency of the extraction as: the preliminary solubilization of the samples (type and volume of solvent) and solvent dispersant and proportion with respect to the extractor. For the determination of the analytes by F AAS, external calibration was done with aqueous reference solutions. The calibration curves for Na, K, Ca and Mg were linear between 0.1 and 2.0 mg L⁻¹. The method developed was considered viable for the determination of Na, K, Ca and Mg in bovine fat. The main features that characterize the method are its simplicity of operation, low cost, low reagent consumption according to the principles of Green Chemistry, use of easy-to-operate equipment, high analytical frequency, and low quantification limits For determination of the analytes by F AAS.

KEY WORDS: Bovine fat. Biodiesel. Microextraction.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à UTFPR pela infraestrutura e pela bolsa de iniciação científica concedidas para a realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

1. _____. ANP. Boletim mensal do biodiesel. Dezembro de 2015. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/>>, acesso em 07 de fevereiro de 2016.
2. AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 745-761. 2014.
3. ANSARI, R.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; ARAIN, M. B.; WAGAN, M. D.; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; SHAH, A. Q. Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. 115, 318-323. 2009.
4. ANWAR, F.; KAZI, T. G.; SALEEM, R.; BHANGER, M. I. Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. *Grasas y Aceites*, 55. 2004.
5. BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 542-552. 2008.
6. DAIRI, S.; GALEANO-DIAZ, T.; ACEDO-VALENZUELA, M. I.; GODOY-CABALLERO, M. P. Monitoring oxidative stability and phenolic compounds composition of myrtle-enriched extra virgin olive during heating treatment by flame, oven and microwave using reversed phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME)-HPLC-DAD-FLD method. *Industrial Crops and Products*, 65, 303-314. 2015.
7. DEMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. *International Journal of Green Energy*, 4, 15-26. 2007.
8. FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. *Química Nova*, 34, 1089-1093. 2011.
9. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. Capítulos, 4, 5, 6. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
10. LÓPEZ-GARCÍA, I.; VICENTE-MARTÍNEZ, Y.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction. *Talanta*, 124, 106-110. 2014.
11. PRANKL, H.; KÖRBITZ, W.; MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; Review on Biodiesel Standardization World-Wide; Prepared for IEA Bioenergy Task 39, Subtask "Biodiesel". Austria. 2004.
12. RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANCRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista virtual de Química*, 5, 385-405. 2011.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

CUSTÓDIO, P. L. et al. Desenvolvimento de método para extração de Na, K, Ca e Mg em amostras de gordura animal empregando RP-DLLME. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Pamella Custódio

Av. Brasil, 4232, Pq. Independência, Medianeira, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

